

**Hydroborierungsreaktionen von
Fischer-Carbinkomplexen**

sowie

**Synthese und Charakterisierung von
Carbonylclusterkomplexen mit
flächenüberbrückenden Cyclooctatetraen-Liganden**

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT
DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER SVEN RIHM
AUS MANNHEIM
2002

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Sven Rihm
aus Mannheim

**Hydroborierungsreaktionen von
Fischer-Carbinkomplexen**

sowie

**Darstellung und Eigenschaften von
Carbonylclusterkomplexen mit
flächenüberbrückenden Cyclooctatetraen-Liganden**

Gutachter: Prof. Dr. Hubert Wadepohl
Priv. - Doz. Dr. Christian Limberg

Tag der mündlichen Prüfung: 30.08.2002

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Hubert Wadepohl, möchte ich für das reizvolle Thema, die stets gewährte Unterstützung und Diskussionsbereitschaft sowie die eingeräumte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit danken.

Für meine Eltern und Ute

I.	HYDROBORIERUNGSREAKTIONEN VON FISCHER-CARBIN-KOMPLEXEN	1
1.	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG (I)	1
2.	BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE (I)	5
2.1	Hydrotrispyrazolylborat-Liganden im Überblick	5
2.2	Synthese und Charakterisierung von Fischer-Carbin-Komplexen des Typs $[\text{Tp}^{\text{X}}(\text{CO})_2\text{M}^{\circ}\text{C-R}]$ bzw. $[\text{Tp}^{\text{X}^2}(\text{CO})_2\text{M}^{\circ}\text{C-R}]$	6
2.2.1	Darstellung der Kalium-Hydrotrispyrazolylborat-Salze	6
2.2.2	Synthese von $[\text{Tp}^{\text{iPr}}(\text{CO})_2\text{W}^{\circ}\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (9a), $[\text{Tp}^{\text{iPr}^2}(\text{CO})_2\text{W}^{\circ}\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (9b), $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr}^2})_2\text{W}^{\circ}\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (10a) und $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr},4\text{Br}})_2\text{W}^{\circ}\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (10b)	7
2.2.3	Synthese von $[\text{Tp}^{\text{tBu}}(\text{CO})_2\text{W}^{\circ}\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (12) und $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{tBu}})_2\text{W}^{\circ}\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (13)	17
2.2.4	Synthese von $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}^{\circ}\text{C-C}_6\text{H}_5]$ (14), $[\text{Tp}^{\text{Ph}^2}(\text{CO})_2\text{W}^{\circ}\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (15a) und $[\text{Tp}^{\text{Ph}^2}(\text{CO})_2\text{Mo}^{\circ}\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (15b)	22
2.2.5	Synthese von $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}^{\circ}\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (16a) und $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}^{\circ}\text{C-CH}_3]$ (16b)	27
2.2.6	Zusammenfassende Betrachtung zu Struktur und Bildung der Hydrotrispyrazolylborat-substituierten Fischer-Carbin-Komplexe	32
2.3	Hydroborierungsreaktionen der Fischer-Carbinkomplexe	34
2.3.1	Hydroborierungsreaktionen mit $(\text{HBEt}_2)_2$	34
2.3.2	Hydroborierungsreaktionen mit $(\text{H}_2\text{BPh})_2$	37
2.3.3	Zusammenfassende Betrachtung zur Bildung und Struktur der Borylkomplexe	45
2.4	Darstellung und Reaktion von $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_3)]$ (20a) und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3)]$ (20b)	46
II.	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON CARBONYL-CLUSTERKOMPLEXEN MIT FACIALEN C_8H_8-LIGANDEN	52
3.	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG (II)	52
3.1	Synthese und Reaktion von Clusterkomplexen der Cobalttriade mit facialen C_8H_8 -Liganden	52

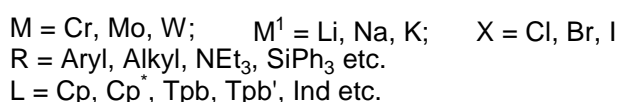
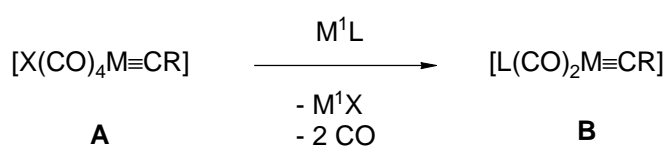
3.2	Redoxchemie von Clusterverbindungen der Cobalttriade mit facialen C_mH_m-Liganden ($m = 7, 8$)	55
4.	BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE (II)	58
4.1	Synthese und Charakterisierung von Rhodiumcarbonylclustern mit facialen C_8H_8-Liganden	58
4.1.1	Reaktion von 24 mit $[Ni(C_8H_{12})_2]$; Darstellung von $[Rh_4(CO)_6(m_3-C_8H_8)(h^4-C_8H_{12})]$ (35)	58
4.1.2	Darstellung von $[Rh_4(CO)_6(m_3-C_8H_8)(m_2-h^4:h^4-C_8H_8)M(h^5-C_5R_5)]$ ($M = Co, R = Me$ (36); $M = Rh, R = H$ (37); $M = Ir, R = H$ (38))	63
4.1.3	Darstellung von $[Rh_4(CO)_6(m_3-C_8H_8)(m_2-h^4:h^4-C_8H_8)Fe(CO)_3]$ (42)	76
4.1.4	Strukturvergleich der Rh_4 -Clusterkomplexe $[Rh_4(CO)_6(m_3-C_8H_8)(h^4-C_8H_{12})]$ (35), $[Rh_4(CO)_6(m_3-C_8H_8)(m_2-h^4:h^4-C_8H_8)Rh(h^5-C_5H_5)]$ (37), $[Rh_4(CO)_6(m_3-C_8H_8)(m_2-h^4:h^4-C_8H_8)Ir(h^5-C_5H_5)]$ (38) und $[Rh_4(CO)_6(m_3-C_8H_8)(m_2-h^4:h^4-C_8H_8)Fe(CO)_3]$ (42)	83
4.2	Versuche zur Darstellung von Iridiumcarbonylclustern mit facialen C_8H_8-Liganden	90
4.2.1	Ir_4 -Carbonylcluster im Überblick.....	90
4.2.2	Umsetzung von $[Ir_4(CO)_{12}]$ (43) mit C_8H_8 bzw. $C_8H_6(SiMe_3)_2$	92
5.	ZUSAMMENFASSUNG	95
6.	EXPERIMENTELLER TEIL	101
6.1	Allgemeines	101
6.2	Beschreibung der Versuche	103
6.2.1	Synthese der Fischer-Carbin-Komplexe	103
6.2.2	Hydroborierungsreaktionen	117
6.2.3	Synthese von Komplexen des Typs $[Tpb'(CO)_3M(CH_3)]$	124
6.2.4	Synthese der Tetrarhodiumcarbonylcluster.....	127
7.	ABKÜRZUNGEN.....	136
8.	KRISTALLSTRUKTURDATEN.....	138
9.	LITERATURVERZEICHNIS	142
10.	FORMELINDEX	148

I. HYDROBORIERUNGSREAKTIONEN VON FISCHER-CARBIN-KOMPLEXEN

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG (I)

Vor nahezu 30 Jahren berichteten E. O. Fischer und Mitarbeiter über die erste Synthese einer Alkylden- bzw. Carbin-Metallkomplexverbindung. In diesen Koordinationsverbindungen liegt eine Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung vor.^[1]

Reaktion der thermolabilen *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)carbinkomplexe (**A**) der Elemente der 6. Nebengruppe mit Donormolekülen resultiert in der Substitution von einer oder zwei Carbonylgruppen, wodurch die Stabilität der Carbinkomplexe erhöht wird.^[2] Mit anionischen 6 e⁻-Donatoren (Trispyrazolylborate (Tp), Cp-Anionen, etc.) ist die Substitution zweier Carbonyl- und des Halogenidliganden möglich.^[3]

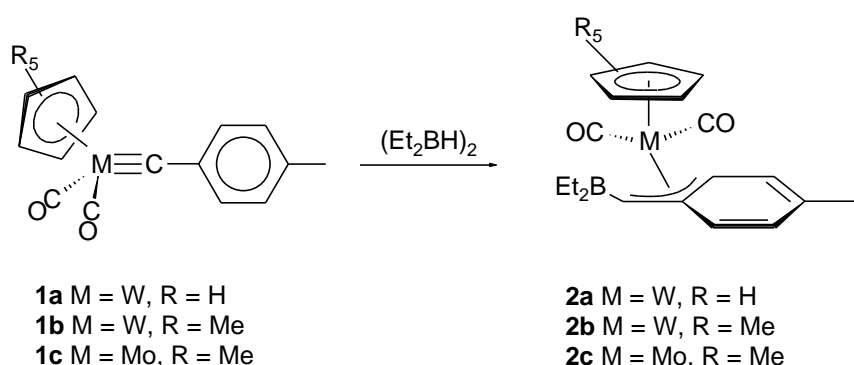


Die stabilen Carbinkomplexe des Typs $[L(CO)_2M\equiv CR]$ (**B**) haben amphiphilen Charakter. Sie reagieren sowohl mit Nucleophilen als auch mit Elektrophilen.^[4] Hydroborane $BH_{3-n}R_n$ ($n = 0-2$) sind ebenso amphiphile Reagenzien, die sich bekanntermaßen an organische Mehrfachbindungssysteme anlagern. Da die gebildeten Organoborane leicht und oft regio- und stereospezifisch in eine Vielzahl von Produkten umgewandelt werden können, ist die Hydroborierung eine der vielseitigsten Reaktionen in der organischen Chemie.^[5]

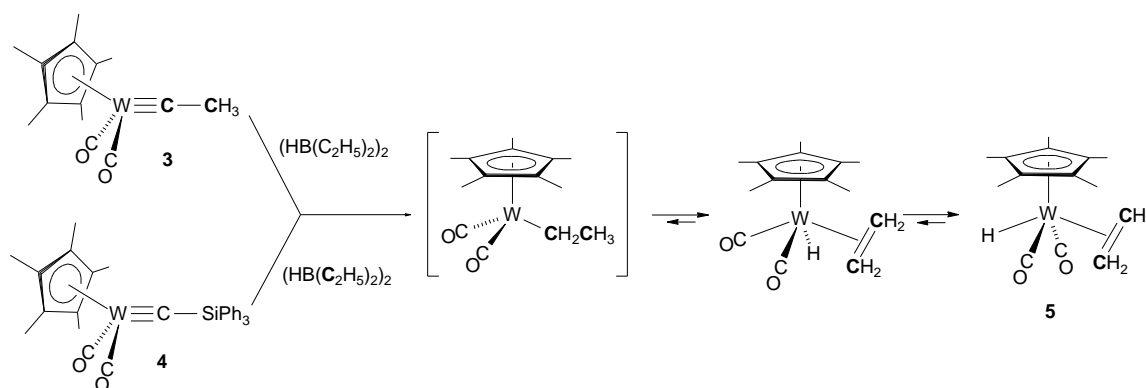
Aufgrund der bekannten isolobalen Beziehung zwischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und metallorganischen Verbindungen mit Metall-Element- oder Metall-Metall-Mehrfachbindungen, ist eine Übertragung der Hydroborierungsreaktion

auf diese Koordinationsverbindungen naheliegend.^{[6],[7]} Die bisherigen Ergebnisse zeigen allerdings, daß die Hydroborierung von Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen hingegen wesentlich komplizierter als von C-C-Dreifachbindungen verläuft.

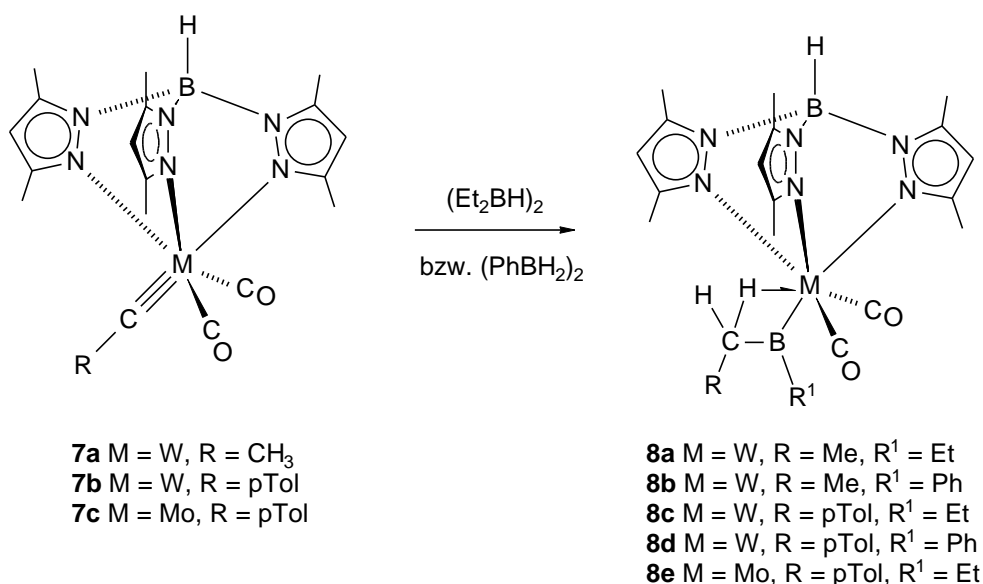
Bei der Reaktion von $[\eta^5-(C_5R_5)(CO)_2M\equiv C-pTol]$ (**1**; M = W, Mo; R = H, Me) mit dem Hydroborierungsreagenz $(Et_2BH)_2$ werden die η^3 -Benzylkomplexe $[\eta^5-(C_5R_5)(CO)_2M\{\eta^3-CH(BEt_2)pTol\}]$ (**2**) gebildet.^[8] Die Reaktion entspricht einer 1,1-Hydroborierung des Carbin-Kohlenstoffatoms, wobei sich das Primärprodukt durch Komplexierung einer C-C-Bindung des Arensubstituenten stabilisiert.



Befindet sich anstelle des Arylsubstituenten ein Alkyl- bzw. Silylrest am Carbinkohlenstoffatom, verlaufen die Reaktionen anders. Sowohl aus $[Cp^*(CO)_2W\equiv C-Me]$ (**3**) als auch aus $[Cp^*(CO)_2W\equiv C-SiPh_3]$ (**4**) erhält man mit $(Et_2BH)_2$ den Ethylen-Hydridokomplex $[Cp^*(CO)_2W(C_2H_4)(H)]$ (**5**). Markierungsexperimente haben gezeigt, daß die Reaktion (Hydrierung) bei **3** über eine Reduktion des Carbinliganden durch das Boran verläuft, während das Produkt aus **4** nur durch Übertragung einer Ethylgruppe vom Boran auf das Metall gebildet werden kann. Der bei beiden Reaktionen wahrscheinlich primär gebildete ungesättigte 16 Valenzelektronen-Ethylkomplex $[Cp^*(CO)_2W-C_2H_5]$ geht durch β -H-Eliminierung und anschließender *cis-trans*-Umlagerung in den *trans*-Ethylen-Hydridokomplex **5** über.^{[9],[10]}



Völlig andere Produkte entstehen bei der Hydroborierung von Carbinmetallkomplexen mit Hydrotrispyrazolylborat-Liganden. Während die Umsetzung von $[\text{Tpb}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{Tol}]$ (**6**) mit Diethylboran $(\text{Et}_2\text{BH})_2$ nur zur Zersetzung des Komplexes führt, können bei der Reaktion von $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-\text{R}]$ (**7**, $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{R} = \text{Me}, p\text{Tol}$; $\text{Tpb}' = \text{Hydrotris}(3,5\text{-dimethyl-1-pyrazolyl})\text{borat}$) mit $(\text{Et}_2\text{BH})_2$ bzw. $(\text{PhBH}_2)_2$ hingegen die Borylmetallkomplexe $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{M}\{\text{B}(\text{R}^1)(\text{CH}_2\text{R})\}]$ (**8**) isoliert werden. Der genaue Ablauf der Reaktion ist ungeklärt. In diesen Verbindungen stabilisieren die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch agostische Wechselwirkung mit dem Metallzentrum den Komplex.^[11]



Bei diesen Reaktionen entstehen Borylmetallkomplexe, in denen eine Borylgruppe BR_2 direkt mit einem Übergangsmetall verknüpft ist. Je nach Rest R können

Übergangsmetall \rightarrow Bor- π -Rückbindungsanteile diskutiert werden.^[12] In **(8)** sprechen die experimentellen Befunde für einen signifikanten Metall-Bor-Mehrfachbindungsanteil.^[11]

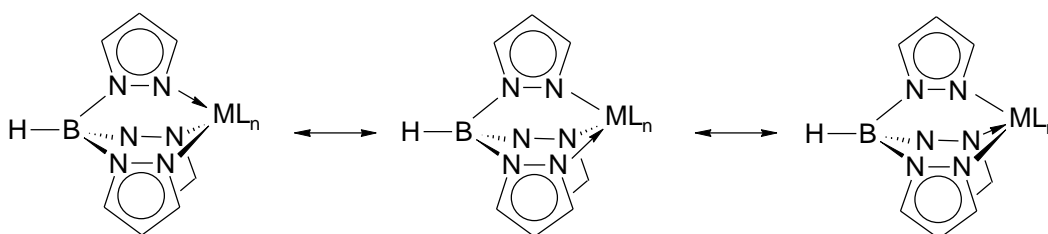
Im Rahmen dieser Arbeit wurden nachstehende Ziele verfolgt :

1. Synthese und Charakterisierung von Carbinkomplexen der allgemeinen Formel $[\text{Tp}^{\text{X}}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CR}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). Durch Verwendung von Hydrotrispyrazolylborat-Liganden mit zunehmend größeren Substituenten ($\text{X} = \text{Thienyl}, \text{Ph}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$), soll der Koordinationsraum an der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung eingeschränkt werden.
2. Hydroborierung der unter 1. hergestellten Carbinmetallkomplexe mit Alkyl- und Arylhydroboranen. Hierbei soll untersucht werden, inwieweit die β -agostische Wechselwirkung der dabei gebildeten Borylmetallkomplexe durch die sterische Hinderung geschwächt wird und man damit zu η^1 -Borylkomplexen mit 16 Valenzelektronen gelangen könnte.
3. Suche von alternativen Syntheserouten zur Darstellung des Borylmetallkomplexes $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{Et})(\text{CH}_2\text{CH}_3)\}]$ (**8a**).

2. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE (I)

2.1 Hydrotrispirazolylborat-Liganden im Überblick

Polypyrazolylborate sind etablierte Ligandsysteme, die seit nunmehr 36 Jahren bekannt sind.^[13] Vor allem die Hydrotrispirazolylborat-Anionen, d.h. 3 Pyrazolringe und ein Wasserstoffatom am Borzentrum koordiniert, haben sich als nützliche und vielseitige Liganden in der Übergangsmetall-koordinations-, sowie der Organometallchemie erwiesen und sind insgesamt gut untersucht.^[14] Die bestimmende Eigenschaft der Metallkomplexe der Hydrotrispirazolylborate sind die 6-Ringe „B(μ -pz)₂M“ in Wannenform, die vom Bor-Atom, den Stickstoffatomen zweier Pyrazolringe und dem Metallzentrum gebildet werden. Während das jeweils pseudoäquatoriale H vom Metallatom entlang der B-M-Achse wegzeigt, richtet sich der dritte Pyrazolring in Richtung des Metallatoms aus.



Daher werden diese Liganden auch „scorpionates“ genannt, ähnlich dem Jagdverhalten von Skorpionen: zwei Pyrazolringe umklammern das Metallatom, während der dritte Ring als überspannender Stachel von oben koordiniert.^[15]

Da es sich bei den Hydrotrispirazolylboraten um anionische 6-Elektronen-Liganden handelt, können sie als Cyclopentadienid-Analoga betrachtet werden. Ihre Komplexverbindungen weisen daher oft Ähnlichkeiten zu Cp-Systemen auf.^[16] Es gibt aber auch Beispiele, deren ungewöhnliche Reaktivitätsmuster in verwandten Cp-Systemen nicht beobachtet werden.^[17]

Eine wichtige synthetische Strategie in anorganischer und organometallischer Chemie ist die Kontrolle von Koordinationszahl und der Reaktivität von Metallkomplexen durch die Verwendung verschiedener Liganden. Im Gegensatz zum Cp-Liganden, bei dem die Bindungen zu den Substituenten (H, Alkyl, Aryl) nach außen, weg vom koordinierten Metall, gerichtet sind, bilden die Bindungen in einem Tp^X -Liganden einen Winkel aus, der die Substituenten in den Raum um das Metallatom treten läßt, so daß sie dieses umschließen und eine schützende „Tasche“ von variabler Größe und Form bilden. Wenn die Substituenten größer werden ($\text{H} < \text{Thienyl} < \text{Me} < \text{Ph} < {}^i\text{Pr} < {}^t\text{Bu}$) wird die „Tasche“ enger und limitiert sowohl den frontalen, als auch den seitlichen Angriff auf das koordinierte Metall.^[15]

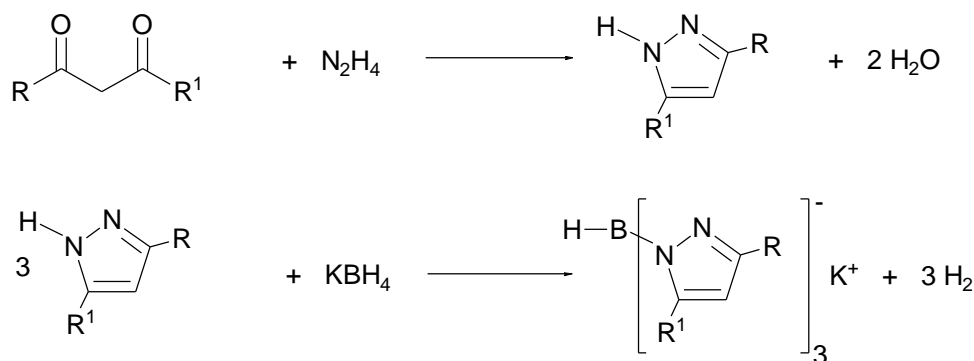
Man kann zwischen Hydrotrispyrazolylboraten mit wenig sterischer (H, Me, Thienyl,...), mit mittlerer (Ar, Neopentyl,...) und großer sterischer Hinderung (${}^i\text{Pr}$, ${}^t\text{Bu}$,...) unterscheiden.

Normalerweise stehen große Substituenten in am Pyrazol einfach substituierten Hydrotrispyrazolylboraten in 3- und nicht in 5-Position. Da die Verbindung mit dem Substituenten in 3-Position thermodynamisch stabiler ist, ist die Bildung dieses gewünschten Isomers unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ($T > 200^\circ\text{C}$) bevorzugt.^[18]

2.2 Synthese und Charakterisierung von Fischer-Carbin-Komplexen des Typs $[\text{Tp}^X(\text{CO})_2\text{M}^\circ\text{C-R}]$ bzw. $[\text{Tp}^{X2}(\text{CO})_2\text{M}^\circ\text{C-R}]$

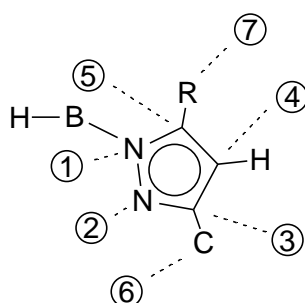
2.2.1 Darstellung der Kalium-Hydrotrispyrazolylborat-Salze

Die Synthese der Kalium-Hydrotrispyrazolylborat-Salze gelingt in akzeptablen Ausbeuten durch Reaktion von KBH_4 mit drei Äquivalenten der entsprechend substituierten Pyrazole bei Temperaturen oberhalb von 200°C . Diese sind aus 1,3-Diketonverbindungen und Hydrazin zugänglich.



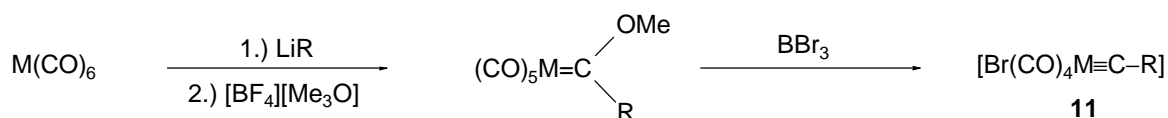
Im folgenden wird das Hydrotrispyrazolylborat mit Tp abgekürzt und der Substituent in 3-Position der Pyrazolringe als Exponent angegeben (z.B. Tp^{Ph} = Hydrotris(3-phenylpyrazolyl)borat). Besitzen die Pyrazolgruppen in den 5-Positionen weitere mit den in 3-Position identischen Substituenten erhält der Exponent eine zusätzliche 2 nachgestellt (z.B. Tp^{Ph_2} = Hydrotris(3,5-diphenylpyrazolyl)borat).

In dieser Arbeit werden die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome, sofern nicht anders vermerkt, nach folgendem Schema nummeriert:



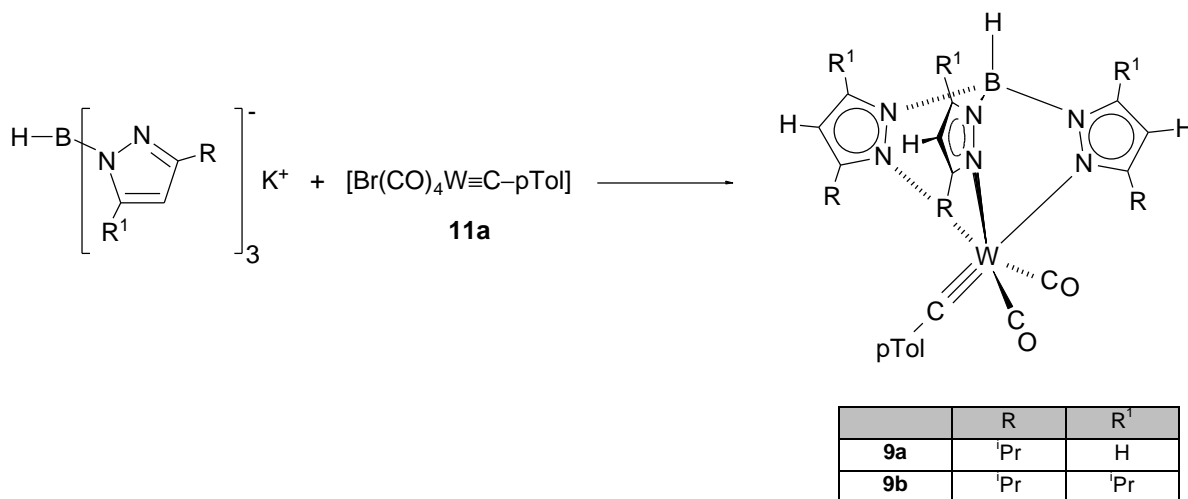
2.2.2 Synthese von $[\text{Tp}^{\text{iPr}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9a**), $[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9b**), $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr}_2})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10a**) und $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr},4\text{Br}})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10b**)

Zur Synthese der Hydrotrispyrazolylborat-substituierten Carbin-Komplexe hat sich die klassische Fischer'sche Syntheseroute als am besten geeignet erwiesen.



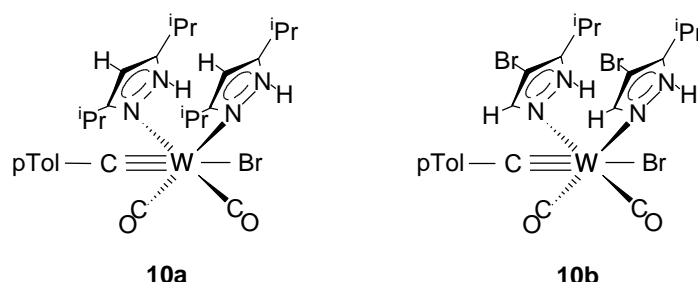
Zunächst werden aus den Metallcarbonylen M(CO)_6 ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) die Carbenkomplexe $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})(\text{R})]$ dargestellt, welche anschließend mit BBr_3 in die thermolabilen Bromocarbinkomplexe $[\text{Br(CO)}_4\text{M}\equiv\text{C-R}]$ (**11**) umgewandelt werden. Bei -20°C werden diese mit den entsprechenden Kaliumsalzen KTp^{x} umgesetzt und man erhält die gewünschten Zielverbindungen in akzeptablen Ausbeuten.

Aus $[\text{Br(CO)}_4\text{W}\equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**11a**) und KTp^{iPr} [19] und anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man den Carbinkomplex $[\text{Tp}^{\text{iPr}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9a**) als orangefarbenes Pulver in 32 % Ausbeute. $[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9b**) lässt sich auf analoge Art und Weise durch Reaktion von $[\text{Br(CO)}_4\text{W}\equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**11a**) mit $\text{KTp}^{\text{iPr}_2}$ [20] darstellen. Nach säulenchromatographischer Reinigung kann das orangefarbene Produkt **9b** in 24 % Ausbeute erhalten werden.



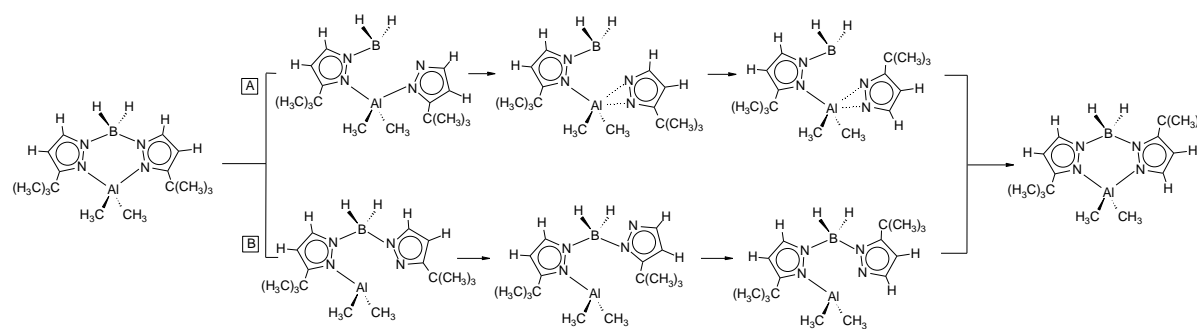
Die Synthese von **9b** war nicht immer reproduzierbar. Bei weiteren Versuchen entstanden unter identischen Reaktionsbedingungen und Verwendung derselben Edukte der Carbinkomplex $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr}_2})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10a**) bzw. durch Reaktion von **11a** mit $\text{KTp}^{\text{iPr},4\text{Br}}$ die Komplexverbindung $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr},4\text{Br}})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10b**). **10a** konnte nach mehrmaligem Waschen mit *n*-Hexan in 29%

Ausbeute als braun-orangefarbene Substanz, **10b** in 56% Ausbeute als brauner Feststoff erhalten werden.



Da im eingesetzten Hydrotrispyrazolylborat kein freies Pyrazol vorliegt, läßt sich die Entstehung dieser Verbindungen durch Zersetzung des entsprechenden Hydrotrispyrazolylborat-Liganden unter Freisetzung des Pyrazols erklären. Es ist z.B. bekannt, daß bei der Reaktion von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ mit zwei Äquivalenten Tp^{iPr} die Verbindung $[\text{Co}(\text{HB}(3\text{-}^{\text{iPr}}\text{Prpz})_2(5\text{-}^{\text{iPr}}\text{Prpz}))_2]$ entsteht. Dabei kommt es zu einer Umlagerung eines *iso*-Propyl-Restes von der 3- auf die 5-Position.^[19] Die Bildung von Komplexen des Typs $\text{M}(\text{Tp}^{\text{tBu}})_2$ mit Metallen der ersten Übergangsmetallreihe scheint erst gar nicht möglich.^[32]

In der Literatur gibt es zudem einige Beispiele von Reaktionen, die unter Spaltung einer BN-, oder MN-Bindung verlaufen. So lagert sich z.B. die Verbindung $[(\text{Bp}^{\text{tBu}})\text{Al}(\text{CH}_3)_2]$ (Bp^{tBu} = Bishydro(3-*t*Bu(pyrazolyl)borat)) derart um, daß der *t*Butyl-Rest an einem Pyrazolring in 5-, anstatt in 3-Stellung steht.^[21] Dies kann so erklärt werden, daß eine bindende Pyrazolgruppe zuerst vom Boratom gelöst wird (**A**) (wahrscheinlich durch Unterstützung eines polaren Lösungsmittels) und sich einer N2 zu N1 „metallotropen“ Umlagerung am Metall unterzieht, welche über eine η^2 -pyrazolato Zwischenstufe verläuft.^[15] Solche η^2 -gebundenen Pyrazolliganden sind in der Literatur nicht unbekannt.^[22] Ein weiterer denkbarer Reaktionsmechanismus wäre eine „borotrope“ Umlagerung (**B**) durch Lösen einer bindenden Pyrazolgruppe vom Metallatom mit einer anschließenden Wanderung des Boratoms vom N1 zum N2 Stickstoffatom. Die anschließende Rekombination an das Metall erfolgt nun über das N1-Atom (Schema 1).



Schema 1

Es ist somit denkbar, daß die Bildung von **10a** und **10b** über eine derartige Umlagerung verlaufen könnte (Weg **A**), die erneute Anbindung an das Boratom aber ausbleibt.

a.) Spektroskopische Charakterisierung von **9a** und **9b**

Im FD-Massenspektrum von **9a** beobachtet man den Molekülionenpeak bei $m/z = 682.0$. Im FAB-Massenspektrum von **9b** ist neben dem Molekülionenpeak bei 808.4 Massenzahlen ein Signal bei $m/z = 752.4$ zu erkennen, welches durch Abspaltung zweier Carbonylgruppen entsteht. Die Isotopenmuster der Verbindungen stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

Im IR-Spektrum sind für **9a** zwei Banden bei 1974 und 1883 cm^{-1} für die CO-Valenzschwingungen zu beobachten. Für **9b** findet man vergleichbare Signale bei 1981 und 1877 Wellenzahlen. Die Lage der Signale sind mit denen des von U. Arnold synthetisierten Carbinkomplex $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7b**) vergleichbar (1971 und 1880 cm^{-1}).^[9] Sie liegen allerdings bei kleineren Frequenzen als beim am Pyrazol unsubstituierten Carbinkomplex $[\text{Tpb}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (1986 und 1903 cm^{-1}).^[23] Dies kann mit der etwas höheren Donorfähigkeit des substituierten Hydrotrispyrazolylborats erklärt werden, aufgrund derer die Elektronendichte am Zentralmetall erhöht und somit die Metall-Ligand-Rückbindung zu den Carbonyl-Liganden in antibindende Ligandorbitale verstärkt wird, was letztlich zu einer Schwächung der C-O-Bindung und zu kleineren Wellenzahlen der entsprechenden Valenzschwingungen in den IR-Spektren führt.

In den ^1H -NMR-Spektren (Tabellen 1 und 2) sind für die Ringprotonen der Pyrazolylgruppen des Hydrotrispyrazolylborat-Liganden 2 Sätze von Signalen im Verhältnis 2:1 zu erkennen. Da der Tp^X -Ligand drei Koordinationsstellen in *fac*-Anordnung belegt, liegt das Carbinkohlenstoffatom notwendigerweise in *trans*-Position zu einem Pyrazolring, während sich die beiden anderen in *cis*-Stellung dazu befinden. Dies bedingt eine intramolekulare Symmetrieebene (C_s -Symmetrie), welche durch das Carbin-Kohlenstoffatom und den in *trans*-Position liegenden Pyrazolring läuft. Die zwei CO-Gruppen und die verbleibenden beiden Pyrazolringe liegen auf jeweils einer Seite der Ebene und sind daher äquivalent.

Tabelle 1 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{iPr}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9a**) in CDCl_3

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
7.66 – 7.65	m	3H	H5
7.31	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
7.13	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
6.18	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.2 \text{ Hz}$	2H	H4
6.05	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.2 \text{ Hz}$	1H	H4
3.97	sept., $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$	2H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
3.37	sept., $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$	1H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
2.32	s	3H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
1.27	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$	6H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1.24	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$	6H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1.16	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$	6H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

In den Verbindungen **9a** und **9b** sind die Signallagen der Wasserstoffatome des Hydrotrispyrazolylborat-Substituenten gegenüber dem freien Liganden zwischen 0.1 und 0.8 ppm tieffeldverschoben, die Kopplungskonstanten sind jedoch von vergleichbarer Größe.^{[19],[24]} Während die Methingruppen der *iso*-Propylreste in **9a** im Einklang mit der Spiegelsymmetrie der Moleküle zwei Resonanzen im Intensitätsverhältnis 2:1 liefern, werden für die Methylgruppen des *iso*-Propylrestes insgesamt 3 Signale detektiert. Die *iso*-Propyl-Methylgruppen des Pyrazolringes in *trans*-Stellung zum Carbinkohlenstoffatom sind symmetrieäquivalent und ergeben ein Signal mit der Intensität von 6 Wasserstoffatomen. Obwohl die jeweiligen ^iPr -Gruppen der in *cis*-Stellung befindlichen Pyrazolringe symmetrieäquivalent sind, sind die Methylgruppen jedes ^iPr -Restes chemisch nicht äquivalent (diastereotop). Sie geben zwei unterschiedliche Resonanzen mit der jeweiligen Intensität von 6

Wasserstoffatomen. Für **9b** kann dementsprechend der doppelte Satz an Signalen detektiert werden. Insgesamt liegen die Signale in ähnlichen Bereichen wie in $[\text{Tp}^{\text{iPr}}(\text{CO})_3\text{W}(\text{H})]$.^[25] Die Resonanzen des *p*-Tolyl-Restes am Carbinkohlenstoffatom liegen bei $\delta = 7.31$ und 7.13 (**9a**) bzw. $\delta = 7.27$ und 7.07 (**9b**) und zeigen das Kopplungsmuster eines klassischen $(\text{AB})_2$ -Spinsystems.^[26] Das borgebundene Wasserstoffatom konnte nicht detektiert werden.

Tabelle 2 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{iPr}2}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9b**) in CDCl_3

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
7.27	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
7.07	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
5.91	s	2H	H4
5.84	s	1H	H4
3.97	sept., $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$	2H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
3.63	sept., $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$	1H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
3.51 – 3.32	m	3H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
2.28	s	3H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
1.24	d, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$	12H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1.22	d, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$	6H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1.20	d, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$	12H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1.10	d, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$	6H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **9a** und **9b** (Tabelle 3) findet man bei 280.3 bzw. 277.4 ppm das Signal des Carbinkohlenstoffatom, womit dieses im üblichen Bereich liegt. Für die beiden CO-Liganden erhält man jeweils ein Signal bei 224.9 ppm (**9a**) bzw. 223.4 ppm (**9b**). Die Verschiebungen sind denen von $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7b**) analog.^[10] In **9a** und **9b** treten für den Hydrotrispyrazolylborat-Liganden auch jeweils zwei Sätze von Signalen auf. Abgesehen vom C5-Atom unterscheiden sich die Signale der beiden Verbindungen nur unwesentlich. Wie im ^1H -NMR-Spektrum geben die prochiralen $^{\text{iPr}}$ -Gruppen in **9a** 2 Resonanzen für die CH- und 3 Signale für die CH_3 -Gruppen. Für **9b** kann der doppelte Satz an Signalen detektiert werden. Durch Vergleich mit anderen Komplexen dieses Typs, sowie mit DEPT 135° -NMR-Spektren konnten die übrigen Signale eindeutig zugeordnet werden.^{[9],[23]}

Tabelle 3 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{iPr}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9a**) und $[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9b**) in CDCl_3

δ (9a)	δ (9b)	DEPT 135°	Zuordnung
280.3	277.4		$\text{W}\equiv\text{C}$
223.9	223.4		$\text{C}\equiv\text{O}$
164.0, 155.9	163.3, 162.2		C3
148.0	147.6		C^{a}
143.6, 137.0	156.3, 155.7	+	C5
138.5	137.3		C^{b}
129.4, 129.0	129.1, 128.5	+	Aromat- CH
102.9, 101.9	98.3, 98.1	+	C4
29.9, 26.2	29.6, 29.4, 26.2 ^a	+	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
24.1, 23.2, 22.9	24.1, 24.0, 23.7, 23.6, 23.5, 23.4	+	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
21.8	21.6	+	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

^aein Signal nicht detektiert (wahrscheinlich überlagert)

Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet man für **9a** ein Signal bei -5.2 ppm, sowie für **9b** ein Signal bei $\delta = -11.5$. Beide Signale sind gegenüber dem unkoordinierten und unsubstituierten Hydrotrispyrazolylborat hochfeldverschoben.^[27]

b.) Spektroskopische Charakterisierung von **10a** und **10b**

Bei den Verbindungen **10a** ($m/z = 728.2$) und **10b** ($m/z = 802.0$) konnten in den FD-Massenspektren die erwarteten Molekülionenpeaks detektiert werden. Die Isotopenmuster der Verbindungen stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

In **10a** und **10b** sind, da sich der Bromid-Substituent in *trans*-Position zum Carbinkohlenstoffatom befindet, jeweils zwei mögliche Isomere denkbar. So können sich die beiden Pyrazolsubstituenten in *cis*- (C_s -Symmetrie) bzw. in *trans*-Stellung (C_{2v} -Symmetrie) zueinander befinden.

Trotz des unterschiedlichen Substituenten in *trans*-Stellung zum Carbinkohlenstoffatom gegenüber **9a** und **9b** zeigen auch $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr}_2})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10a**) mit 1984 und 1894 cm^{-1} und $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr},4\text{Br}})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10b**) mit 1986 und 1894 cm^{-1} Banden in ähnlichen Bereichen, vergleichbar mit

$[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pic})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$ (pic = γ -Picolin; 1979 und 1890 cm^{-1}).^[28] Da beide möglichen isomeren Verbindungen im IR-Spektrum aufgrund ihrer Symmetrie zwei ν_{CO} -Banden ergeben würden, lässt sich mit Hilfe des IR-Spektrums keine Aussage über die genaue Struktur von **10a** und **10b** machen.

Für **10a** und **10b** findet man im ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 4) bei $\delta = 10.73$ bzw. 11.45 ein leicht verbreitertes Singulett mit der Intensität 2, welches den Protonen an den nicht koordinierten Stickstoffatomen der Pyrazolringe zugeordnet werden kann. Dies ist gegenüber dem freien Pyrazol hochfeldverschoben (11.34 bzw. 12.90 ppm). Die übrigen Signale unterscheiden sich kaum von denen des unkoordinierten Stickstoff-Heteroaromaten.^{[19],[20]} In **10a** findet man 4 Signale für die Methylgruppen der *iso*-Propyl-Reste, in **10b** 2 Signale. Dieser Befund ist mit einer *cis*-Struktur vereinbar, da auch hier das Kohlenstoffatom der ⁱPr-Gruppe prochiral ist. Im *trans*-Isomer sind die Methylgruppen äquivalent, womit nur die Hälfte der Signale zu beobachten sein müsste.

Tabelle 4 : ^1H -NMR-Daten von $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr}_2})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10a**), bzw. $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr},4\text{Br}})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10b**) in CDCl_3

δ (10a)	δ (10b)	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
10.73	11.45	s	2H	NH
-	7.69	s	2H	H5
7.19	7.28	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
7.00	7.08	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
5.88	-	s	2H	H4
3.69	3.08	sept., $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$	2H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
2.85	-	sept., $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$	2H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
2.23	2.29	s	3H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
1.21	1.30	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$	6H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1.13	1.25	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$	6H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1.12	-	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$	6H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
0.86	-	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$	6H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Die Daten der ^{13}C -NMR-Spektren von $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr}_2})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10a**), bzw. $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr},4\text{Br}})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10b**) sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Aufgrund des Bromid-Liganden in *trans*-Position zum Carbinkohlenstoff anstelle des σ -Stickstoff-Donors ist bei diesen Verbindungen im Gegensatz zu **9a** und **9b** das

Signal des dreifach gebundenen C-Atoms bei höherem Feld zu detektieren ($\delta = 267.7$ (**10a**), 266.6 (**10b**)). In $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pic})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$ findet man die Resonanz des $\text{W}\equiv\text{C}$ -Atoms bei vergleichbaren 265.1 ppm.^[28] Die restlichen Signale sind analog zu **9a** und **9b** und liegen im erwarteten Bereich.

Tabelle 5: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr}_2})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10a**) und $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPrBr}})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10b**) in CDCl_3

δ (10a)	δ (10b)	DEPT 135°	Zuordnung
267.7	266.6		$\text{W}\equiv\text{C}$
220.8	221.1		$\text{C}\equiv\text{O}$
162.4	146.2		C3
151.9	143.9		C5
146.5	148.5		C ^a
137.8	138.7		C ^b
129.3, 128.6	129.3, 128.9	+	Aromat- CH
99.3	93.2	+	C4
28.8, 25.8	25.6	+	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
23.6, 22.4, 21.9, 21.6, 21.5	21.8, 20.7, 20.5	+	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

c.) Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr}_2})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10a**)

Aus einer gesättigten Lösung von **10a** in Methylenchlorid konnten durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 1 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2/c. Das Zentralmetall besitzt eine leicht verzerrte pseudooktaedrische Konfiguration. Wie aus den spektroskopischen Daten abgeleitet, bestätigt sich das *cis*-Isomer in der Röntgenstrukturanalyse. Das Bromatom steht in *trans*-Position zum Carbinkohlenstoffatom. Die Pyrazol-Liganden befinden sich in direkter Nachbarschaft zueinander, was durch den *trans*-Einfluß der Carbonyl-Liganden zu erwarten ist.^[29] Der $\text{W}\equiv\text{C}$ -Abstand ist bedingt durch die σ -Stickstoff-

Donor Substituenten mit 1.80 Å kürzer als in $[(\text{CO})_4(\text{I})\text{W}\equiv\text{C}_6\text{H}_5]$ (1.90 Å)^[30]. Dies führt auch zu einer Verkürzung der W-C_{CO}-Bindung von 2.07 Å ($[(\text{CO})_4(\text{I})\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$) auf 1.98 Å. Der Winkel W1-C1-C2 liegt mit 172.4° in einem vergleichbaren Bereich wie in $[(\text{CO})_2(\text{Br})(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (173.8°; py = Pyridin)^[31] und $[(\text{CO})_2(\text{Br})(\text{tmen})\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCHC}_5\text{H}_4\text{N}-4)]$ (173.6°; tmen = *N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin, TMEDA)^[28], ist aber größer als in $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7b**) (163.2°).^[9] Die Ebene durch W1-C1-C2 steht nahezu im rechten Winkel zur Ebene des Phenylrings (81.2°). Die Ebenen durch die beiden Pyrazolringe bilden mit 44.1° und 48.2° annähernd den gleichen Winkel zur Ebene des Phenylrings.

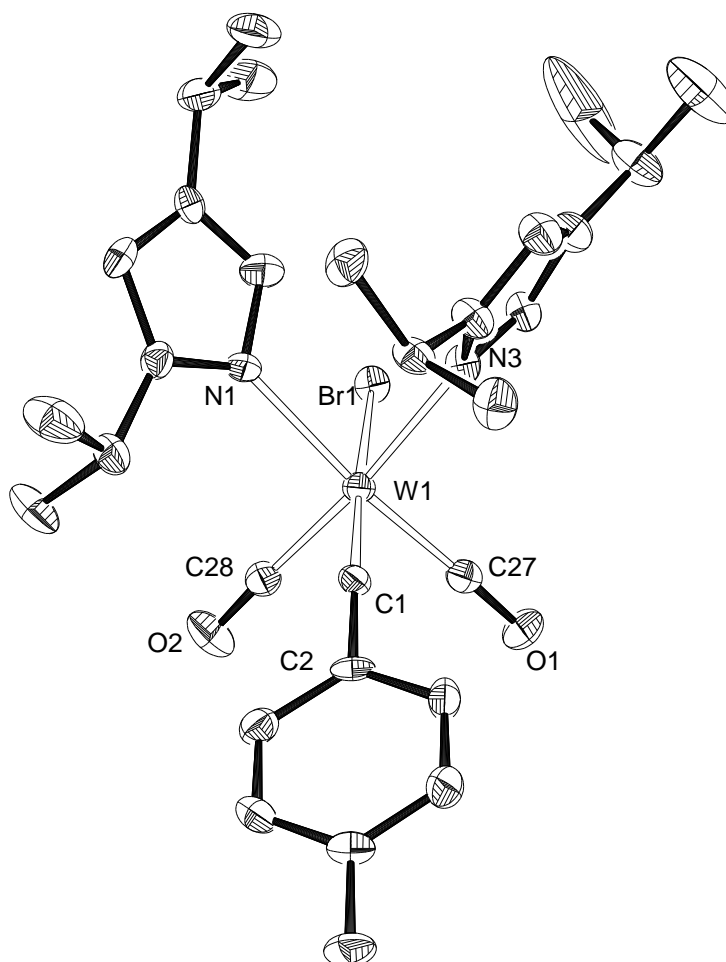


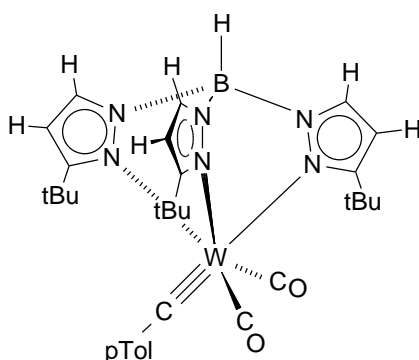
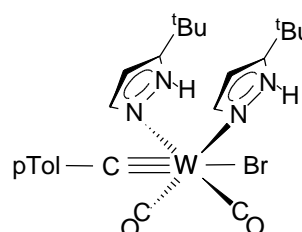
Abbildung 1 : Molekülstruktur von $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{iPr}_2})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10a**) (Wasserstoffatome sind nicht dargestellt)

Tabelle 6 : Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **10a** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Bindungen	Abstand [Å]	Bindungen	Winkel [°]
W1 – N1	2.253(6)	N1 – W1 – N3	79.3(2)
W1 – N3	2.258(6)	C27 – W1 – C28	85.9(3)
W1 – C1	1.806(7)	W1 – C1 – C2	172.4(5)
W1 – C27	1.979(7)	Br1 – W1 – C1	169.8(2)
W1 – C28	1.985(7)	C27 – W1 – N3	97.6(3)
W1 – Br1	2.734(1)	C28 – W1 – N1	96.4(3)

2.2.3 Synthese von $[\text{Tp}^{\text{tBu}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**12**) und $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{tBu}})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**13**)

Setzt man $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**11a**) mit KTp^{tBu} [32] in THF bei -20°C um, so erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung den Carbinkomplex $[\text{Tp}^{\text{tBu}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**12**) als orangefarbenes Pulver in 19 % Ausbeute. Analog zu Kapitel 2.2.2 konnte bei einem weiteren Versuch unter identischen Reaktionsbedingungen und unter Verwendung derselben Edukte der Carbinkomplex $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{tBu}})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**13**) in 27 % Ausbeute als orange-braunes Pulver isoliert werden. Auch hier ist zu vermuten, daß während der Reaktion der Hydrotrispyrazolylborat-Ligand zersetzt und das Pyrazol freigesetzt wird (siehe Abschnitt 2.2.2).

**12****13**

Der Tp^{tBu} -Ligand favorisiert tetraedrische Komplexe. Ausnahmen mit fünf- und sechsfacher Koordination sind aber möglich.^{[25],[33]} Bei der Bildung von **13** kommt es analog zu **10a** zur Substitution zweier cis-ständigen Carbonylgruppen. Die

Substitution des Bromid-Liganden durch einen weiteren Pyrazolring wird nicht beobachtet.

a.) Spektroskopische Charakterisierung von **12**

Im FD-Massenspektrum von **12** erkennt man den Molekülionenpeak bei $m/z = 724.3$. Das Isotopenmuster stimmt gut mit dem berechneten Wert überein.

Im IR-Spektrum findet man für **12** zwei Banden für terminale Carbonylgruppen bei $\nu_{\text{CO}} = 1977$ und 1887 . Diese Signale liegen in einem ähnlichen Bereich wie bereits bei den Verbindungen aus Kap. 2.2.2 beschrieben.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **12** (Tabelle 7, Abbildung 2) erkennt man die erwarteten zwei Sätze von Signalen für den Hydrotrispyrazolylborat-Liganden im Verhältnis 2:1. Die Methylgruppen des *tert*.-Butyl-Restes bilden nur 1 Signal mit der Intensität von 27 Wasserstoffatomen. Die Resonanzen sind gegenüber dem freien Pyrazol um durchschnittlich 0.2 ppm hochfeldverschoben.^[32] Der *p*-Tolyl-Rest am Carbinkohlenstoffatom zeigt das klassische Kopplungsmuster eines $(\text{AB})_2$ -Spinsystems und kann bei einer Verschiebung von $\delta = 7.37$ und 7.20 detektiert werden.

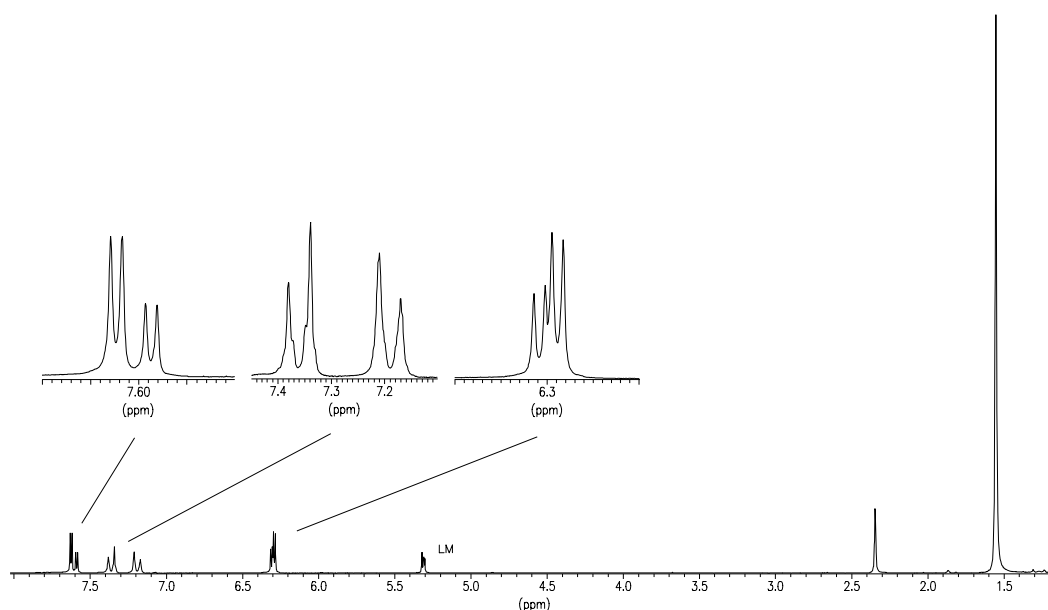


Abbildung 2 : ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Tp}^{\text{tBu}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ **12** in CD_2Cl_2

Die Signale erscheinen bei vergleichbaren Verschiebungen wie in den Verbindungen **12** oder $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7b**).^[9] Das borgebundene Wasserstoffatom konnte nicht detektiert werden.

Tabelle 7 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{tBu}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**12**) in CD_2Cl_2

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
7.63	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.4 \text{ Hz}$	2H	H5
7.59	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.4 \text{ Hz}$	1H	H5
7.37	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
7.20	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
6.32	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.4 \text{ Hz}$	1H	H4
6.30	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.4 \text{ Hz}$	2H	H4
2.35	s	3H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
1.56	s	27H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Im ^{13}C -NMR-Spektren von **12** (Tabelle 8, Abbildung 3) findet man das Carbinkohlenstoffatom bei einer Verschiebung von 277.2 ppm. Für die CO-Liganden kann eine Resonanz bei 223.8 ppm detektiert werden. Die Signale für den Hydrotrispyrazolylborat-Liganden erscheinen in den erwarteten zwei Sätzen. Durch Gegenüberstellung der Resonanzen mit **9a**, **9b** und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7b**)^[9], sowie mit DEPT 135°-NMR-Spektren konnten die übrigen Signale eindeutig zugeordnet werden.

Tabelle 8 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{tBu}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**12**) in CD_2Cl_2

δ	DEPT 135°	Zuordnung
277.2		$\text{W}\equiv\text{C}$
223.8		CO
168.6, 166.7		C3
145.7		C^{a}
139.2		C^{b}
137.9, 137.4	+	C5
131.4, 129.2	+	Aromat-CH
105.9, 104.8	+	C4
33.7, 33.4		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
32.3, 31.0	+	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
21.7	+	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

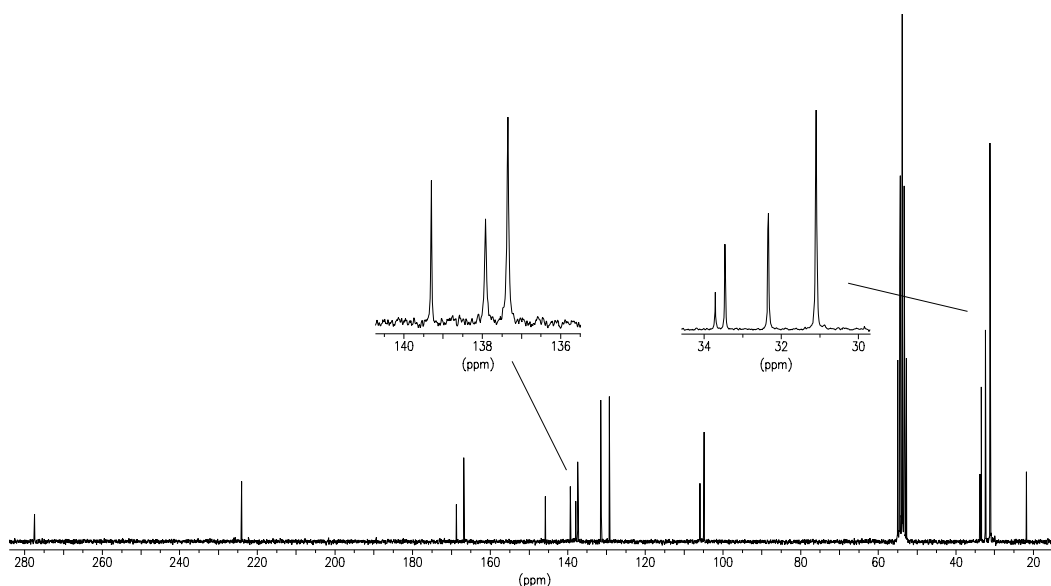


Abbildung 3 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Tp}^{\text{tBu}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**12**) in CD_2Cl_2

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **12** erscheint ein Dublett bei $\delta = -3.1$ mit einer Kopplungskonstanten von 99 Hz. Das Signal ist gegenüber dem unsubstituierten Hydrotrispyrazolylborat hochfeldverschoben, aber nicht so weit wie in **9a** und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}^\circ\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7b**).^{[9],[27]}

b.) Spektroskopische Charakterisierung von **13**

Der Molekülionenpeak von **13** wird im FD-Massenspektrum bei 670.1 Massenzahlen mit einer Intensität von 100% detektiert. Das Isotopenmuster der Verbindung stimmt gut mit dem berechneten Wert überein.

Im IR-Spektrum findet man für **13** zwei Banden für terminale Carbonylgruppen bei 1985 und 1884 cm^{-1} . Diese Signale liegen in einem ähnlichen Bereich wie bereits bei den Verbindungen aus Kap. 2.2.2 und für **12** beschrieben.

Für **13** sind in Analogie zur Bildung von **10a** die beiden Pyrazolringe in *cis*-Stellung zueinander (siehe Abschnitt 2.2.2). Im ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 9) ist das leicht verbreiterte Singulett des Wasserstoffatoms am unkoordinierten Stickstoffatom bei δ

= 11.24 zu beobachten. Es erscheint bei höherem Feld als im freien Pyrazol ($\delta = 12.35$). Die restlichen Resonanzen liegen jedoch in einem vergleichbaren Bereich wie im unkoordinierten Pyrazol.^[32]

Tabelle 9 : ^1H -NMR-Daten von $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{tBu}})\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**13**) in CDCl_3

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
11.24	s	2H	NH
7.63	s	2H	H5
7.28	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
7.06	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
5.99	s	2H	H4
2.28	s	3H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
1.25	s	18H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$

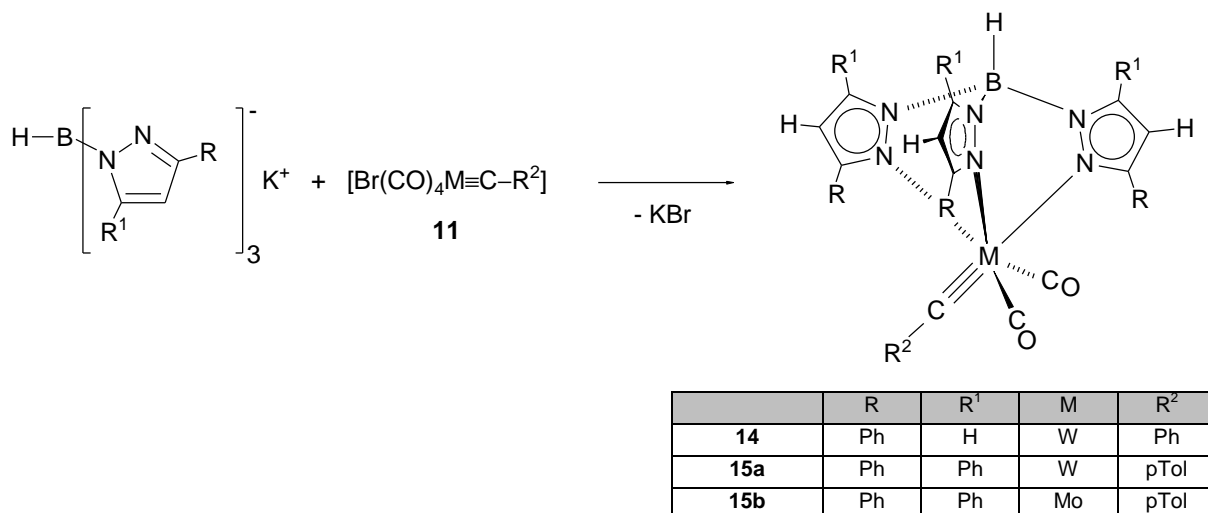
Im ^{13}C -NMR-Spektren von **13** erscheint das Signal des Carbin-Kohlenstoffatoms bei $\delta = 266.4$ (Tabelle 10) und damit, bedingt durch den Bromid-Liganden in *trans*-Position bei höherem Feld als in **12**. Für die Carbonylliganden ist bei $\delta = 222.2$ ein Signal zu erkennen. Durch Gegenüberstellung der Resonanzen mit **12** und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7b**)^[9], sowie mit DEPT 135°-NMR-Spektren konnten die übrigen Signale eindeutig zugeordnet werden.

Tabelle 10 : ^{13}C -NMR-Daten von $[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{pz}^{\text{tBu}})\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**13**) in CDCl_3

δ	DEPT 135°	Zuordnung
266.4		$\text{W}\equiv\text{C}$
222.2		CO
154.4		C3
146.6		C^{a}
138.0		C^{b}
143.5	+	C5
129.2, 128.7	+	Aromat-CH
103.1	+	C4
31.2		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
29.9	+	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
21.7	+	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

2.2.4 Synthese von $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**14**), $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**15a**) und $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**15b**)

Durch Umsetzung von $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**11b**) mit KTp^{Ph} [34] in THF bei -20°C erhält man den Carbinkomplex $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**14**). Nach mehrmaligem Waschen mit *n*-Pentan kann **14** als orangefarbene Substanz in 41% Ausbeute erhalten werden. Auf analoge Art und Weise erhält man durch Reaktion des Wolfram- sowie des Molybdän-Bromo-Carbinkomplexes **11a** mit KTp^{Ph_2} [20] die Verbindungen $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**15a**) und $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**15b**). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung können **15a**, sowie **15b** als orangefarbene Feststoffe in 30% bzw. 38% Ausbeute erhalten werden.



a.) Spektroskopische Charakterisierung von **14**, **15a** und **15b**

Im FD-Massenspektrum von **14** kann man den Molekülionenpeak bei $m/z = 770.3$ beobachten. Der Molekülionenpeak von **15a** wird im FAB-Massenspektrum bei 1012 Massenzahlen zu 13% detektiert. Durch Abspaltung zweier Carbonylgruppen erhält man den Basispeak bei $m/z = 956$. Bei 926.3 Massenzahlen findet man im FD-Massenspektrum den Molekülionenpeak von **15b**. Die Isotopenmuster der Verbindungen stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

In den IR-Spektren sind für **14** zwei Banden für terminale Carbonylgruppen bei $\nu_{\text{CO}} = 1976$ und 1889 zu sehen. Die Banden liegen damit bei etwas kleineren Wellenzahlen als in $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (1982 und 1897 cm^{-1}).^[23] Für die Carbinkomplexe **15a** und **15b** erhält man Banden bei 1973 und 1885 cm^{-1} bzw. 1986 und 1904 cm^{-1} . Die CO-Valenzschwingungen liegen damit im selben Bereich wie bei den bisher beschriebenen Verbindungen.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **14**, **15a** und **15b** (Tabellen 11 und 12) zeigen die erwarteten zwei Sätze von Signalen für den Tp-Liganden im Verhältnis 2:1. Die Signale von **14** liegen in vergleichbaren Bereichen wie in $[\text{Tp}^{\text{Ph}}\text{W}(\text{CO})_3(\text{H})]$ und $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$.^{[23],[25]} Die CH-Protonen der Pyrazolringe sind gegenüber dem freien Hydrotrispyrazolylborat um 0.7 ppm tieffeldverschoben, während hingegen die Phenylprotonen praktisch unverändert detektiert werden. Die Peaks des *p*-Tolyl-Restes am Carbinkohlenstoffatom von **15a** und **15b** liegen im üblichen Bereich.^[9] Man erkennt das Kopplungsmuster eines klassischen $(\text{AB})_2$ -Spinsystems.^[26] Das borgebundene Wasserstoffatom konnte nicht detektiert werden.

Tabelle 11 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**14**) in CDCl_3

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
7.82	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.2\text{ Hz}$	2H	H5
7.75	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.2\text{ Hz}$	1H	H5
7.57 – 6.39	m	20H	Aromat-CH
6.37	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.2\text{ Hz}$	2H	H4
6.27	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.2\text{ Hz}$	1H	H4

Tabelle 12 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**15a**) und $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**15b**) in CDCl_3

δ (15a) [Multiplizität]	δ (15b) [Multiplizität]	Intensität	Zuordnung
7.92 – 7.21 [m]	7.70 – 6.96 [s]	30H	Aromat-CH
7.01 [m]	6.83 [m]	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
6.66 [m]	6.52 [m]	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
6.69 [s]	6.44 [s]	2H	H4
6.59 [s]	6.36 [s]	1H	H4
2.49 [s]	2.28 [s]	3H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

Das Carbinkohlenstoffatom von **14** und **15a** erscheint in den ^{13}C -NMR-Spektren (Tabellen 13 und 14) bei $\delta = 281.4$ bzw. 282.6. Im Gegensatz hierzu liegt das Signal in $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**15b**) tieffeldverschoben bei 292.2 ppm. Diese unterschiedliche Verschiebung des dreifach gebundenen Kohlenstoffatoms in Wolfram- bzw. Molybdäncarbinkomplexen kann man z. B. auch in den Verbindungen $[(\text{Br})\{\eta^2\text{-MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$, sowie $[\text{Tpb}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) beobachten.^{[35],[36]} Die Kohlenstoffresonanzen der Pyrazolringe des Trispyrazolylborat-Liganden sind wie erwartet doppelt vorhanden. Insgesamt liegen die Signale im Bereich der bisher beschriebenen Verbindungen. Durch Vergleich mit dem in der Literatur bekannten Komplex $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ ^[23] und mit DEPT 135°-NMR-Spektren konnten die Signale eindeutig zugeordnet werden.

Tabelle 13 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**14**) in CDCl_3

δ	DEPT 135°	Zuordnung
281.4		$\text{W}\equiv\text{C}$
221.2		CO
158.1, 157.6		C3
148.1		C^{a}
136.5, 136.4	+	C5
133.8, 133.3		C6
130.1 – 125.6	+	Aromat-CH
107.0, 106.8	+	C4

Tabelle 14 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**15a**)
 $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**15b**) in CDCl_3

δ (15a)	δ (15b)	DEPT 135°	Zuordnung
282.6	292.2		$\text{W}\equiv\text{C}$
221.6	223.7		CO
157.7, 157.3	157.1, 157.0		C3
146.4	142.8		C^{a}
150.9, 150.7	151.1, 151.0		C5
137.1	138.7		C^{b}
134.5, 134.0, 131.9, 131.8	134.6, 134.2, 131.8 ^a		C6, C7
130.7 – 127.8	130.5 – 127.8	+	Aromat-CH
108.6, 108.5	108.3, 108.1	+	C4
22.0	21.7	+	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

^aein Signal nicht detektiert (eventuell Überlagerung im Aromatenbereich)

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **14** findet man ein Signal bei -3.1 ppm. Die Signale für **15a** und **15b** sind etwas weiter hochfeldverschoben bei $\delta = -7.6$ (stark verbreitert) und -7.8 zu detektieren. Dies entspricht den bereits beschriebenen Verschiebungen der einfach bzw. zweifach substituierten Hydrotrispyrazolylborat-Liganden.

b.) Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**14**)

Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 konnten von **14** bei 4° Kristalle erhalten werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 4 zeigt die Molekülstruktur von **14**. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

14 ist der erste strukturell charakterisierte Carbinkomplexe mit einem Tp^{Ph} -Liganden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Zentralmetall besitzt eine leicht verzerrte pseudooktaedrische Konfiguration. Der Abstand $\text{W}\equiv\text{C}$ liegt mit 1.83 Å im üblichen Bereich für Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindungen. Sowohl in dem von U. Arnold synthetisierten Komplex $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7b**, 1.83 Å),^[9] als auch z.B. in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (1.82 Å)^[3b] findet man vergleichbare Bindungslängen. Die W1-C1-C2 -Einheit ist mit 168.5° nicht linear und zeigt eine Abweichung, die auch in den meisten Carbin-Komplexverbindungen gefunden wird. Die W-N -Bindungen haben unterschiedliche Längen, wobei die zum Carbin-Liganden *trans*-ständige Bindung mit 2.32 Å die größte Länge aufweist. Die W-C-O -Einheiten weichen leicht von der Linearität ab (173.9° und 176.5°). Die Carbonylliganden schließen mit dem Wolfram-Atom einen Winkel von 85.9° ein. Die Ebene durch W1-C1-C2 ist fast parallel zur Ebene durch den Phenylrest am Carbin-Kohlenstoffatom (178.1°). Die Ebenen der Pyrazolringe bilden untereinander nahezu gleiche Winkel aus (60.9 – 63.9°).

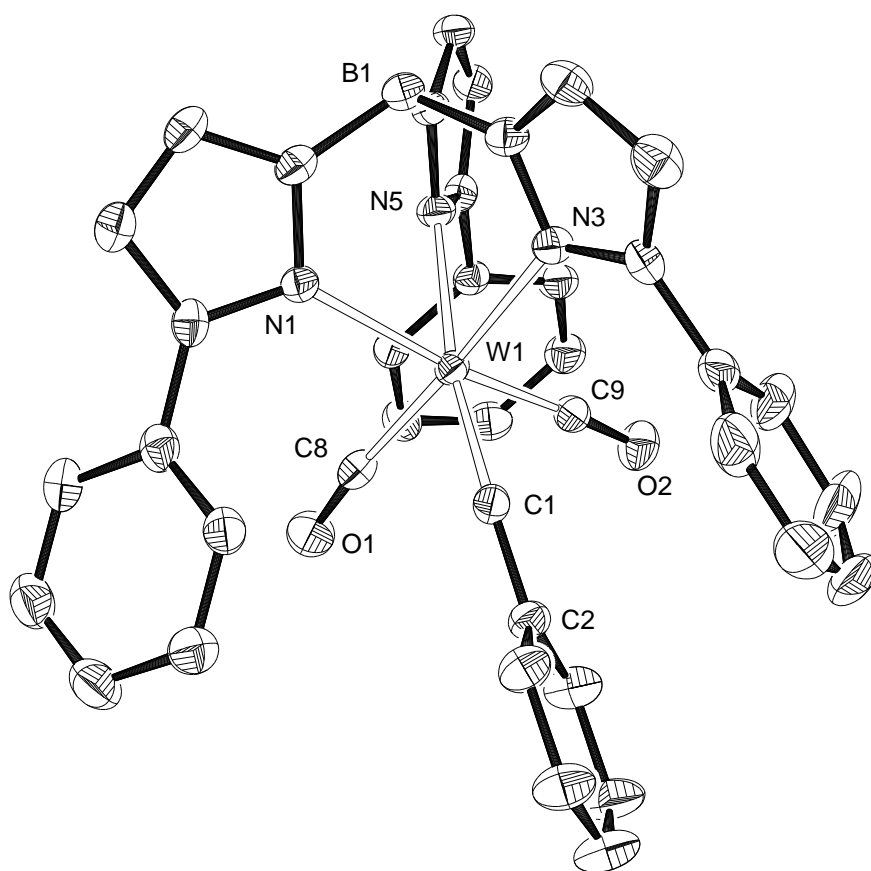


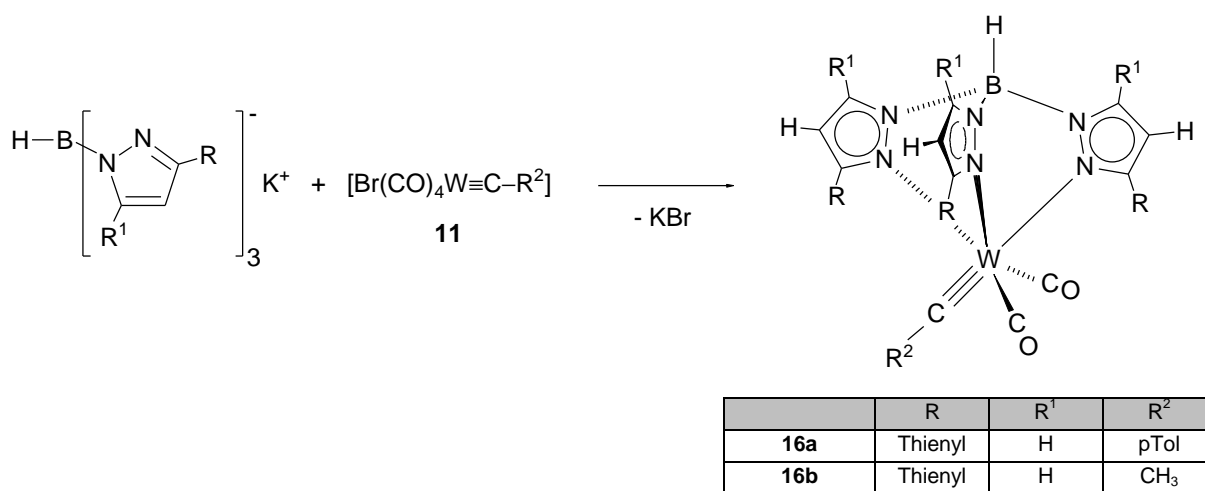
Abbildung 4 : Molekülstruktur von $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**14**) (Wasserstoffatome sind nicht dargestellt)

Tabelle 15 : Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **14** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Bindungen	Abstand [Å]	Bindungen	Winkel [°]
W1 – C1	1.828(3)	W1 – C1 – C2	168.5(3)
W1 – C8	1.990(4)	C8 – W1 – C9	85.9(14)
W1 – C9	1.968(4)	N1 – W1 – N3	81.9(10)
W1 – N1	2.253(3)	N1 – W1 – N5	80.9(10)
W1 – N3	2.247(3)	N3 – W1 – N5	82.0(10)
W1 – N5	2.322(3)	C1 – W1 – N5	167.85(13)

2.2.5 Synthese von $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**16a**) und $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{CH}_3]$ (**16b**)

Durch Reaktion von $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{R}^2]$ (**11a** $\text{R}^2 = p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, **11c** $\text{R}^2 = \text{CH}_3$) mit KTp^{Tn} [37] in THF bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man die Carbinkomplexe $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**16a**) bzw. $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{CH}_3]$ (**16b**). Nach mehrmaligem Waschen mit *n*-Hexan kann **16a** als orangefarbene Substanz in 22% Ausbeute erhalten werden. **16b** wird nach Filtration über Al_2O_3 (5% H_2O) und Entfernen des Lösungsmittels ebenfalls als orangefarbenes Pulver in 37% Ausbeute isoliert.



a.) Spektroskopische Charakterisierung von **16a** und **16b**

Im FD-Massenspektrum von **16a** findet man bei $m/z = 801.8$ den Molekülionenpeak. Für **16b** kann dieser bei 726.2 Massenzahlen detektiert werden. Die Isotopenmuster der Verbindungen stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

Die Infrarot-Spektren der beiden Verbindungen unterscheiden sich kaum voneinander. Dies zeigt, daß der Rest am Carbinkohlenstoffatom wenig Einfluß auf die Elektronendichte am Metallatom und damit auf die Banden im ν_{CO} -Bereich ausübt. Für **16a** findet man zwei Banden bei 1976 und 1889 cm^{-1} , **16b** hat Signale bei 1975 und 1881 cm^{-1} . Ähnliche Signallagen findet man auch $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{CH}_3]$ (**7a**, 1969 und 1875 cm^{-1}) und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7b**, 1971 und 1880 cm^{-1}). [9],[10]

In den ^1H -NMR-Spektrum von **16a** und **16b** (Tabelle 16 und 17) sind wiederum zwei Sätze von Signalen für den Tp-Liganden im erwarteten Intensitätsverhältnis von 2:1 zu erkennen. Die Lage der Signale der Hydrotrispyrazolylborat-Liganden in **16a** und **16b** unterscheiden sich kaum voneinander und die Kopplungskonstanten sind ebenfalls vergleichbar. In **16a** erscheint das Kopplungsmuster des *p*-Tolyl-Restes für ein klassisches $(\text{AB})_2$ -Spinsystem bei $\delta = 6.86$ und 6.56 . Die Zuordnung der Signale gelingt unter Zuhilfenahme eines $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums, sowie durch Vergleich mit dem unkoordinierten Liganden. Das Wasserstoffatom am Boratom konnte nicht detektiert werden.

Die Nummerierung der Wasserstoffatome erfolgt nach dem unten aufgeführten Schema.

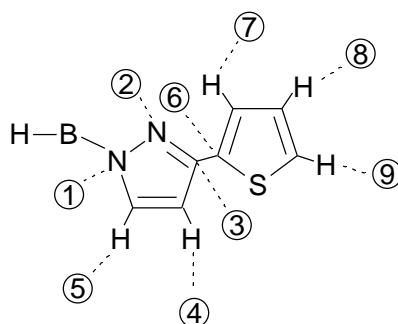


Tabelle 16 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**16a**) in CDCl_3

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
7.84	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$	2H	H5
7.79	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$	1H	H5
7.48 – 7.44	m	4H	H7, H9
7.15 – 7.13	m	2H	H7, H9
7.18	dd, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 8.0 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 4.0 \text{ Hz}$	1H	H8
6.86	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
6.74	dd, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 8.0 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 4.0 \text{ Hz}$	2H	H8
6.56	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
6.49	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$	2H	H4
6.40	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$	1H	H4
2.27	s	3H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

Tabelle 17 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{CH}_3]$ (**16b**) in CDCl_3

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
7.73	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.1 \text{ Hz}$	2H	H5
7.68	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.1 \text{ Hz}$	1H	H5
7.40 – 7.35	m	6H	H7, H9
7.07	dd, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 12.6 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 4.8 \text{ Hz}$	3H	H8
6.40	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.1 \text{ Hz}$	2H	H4
6.31	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.1 \text{ Hz}$	1H	H4
1.51	s	3H	CH_3

Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 18) der beiden Verbindungen sind die Signale des Hydrotrispyrazolylborat-Liganden aufgrund der Symmetrie im Komplex doppelt vorhanden. Für die Carbonylgruppen wird jeweils ein Signal bei $\delta = 221.6$ (**16a**) bzw. $\delta = 220.9$ (**16b**) detektiert. Alle Signale liegen im typischen Bereich und konnten durch Vergleich mit $[\text{Tp}^{\text{Tn}}\text{Ru}(\text{H})(\text{C}_8\text{H}_{12})]^{[38]}$ sowie DEPT 135° -NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden. Die Carbinolenstoffatome beider Verbindungen konnten nicht detektiert werden.

Tabelle 18 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**16a**) und $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{CH}_3]$ (**16b**) in CDCl_3

δ (16a) ^a	δ (16b) ^a	DEPT 135°	Zuordnung
221.6	220.9		CO
151.1, 150.9	151.3, 150.7		C3
146.2	-		C^a
136.7, 136.6	137.2, 137.0	+	C5
133.9	-		C^b
^b	134.8, 133.8		C6
129.5, 129.3	-	+	Aromat- CH
129.2, 127.7, 127.1, 126.9, 126.8, 126.4	129.7, 129.3, 127.3, 127.2, 127.1, 127.0	+	Thiophen- CH
108.7, 108.6	108.8, 108.7	+	C4
21.6	-	+	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
-	35.5	+	CH_3

^a $\text{W}\equiv\text{C}$ nicht detektiert, ^bnicht detektiert

Da der Rest am Carbinkohlenstoffatom kaum einen Einfluß auf das Bor-Atom des Hydrotrispyrazolylborat-Liganden ausübt, erscheint bei beiden Verbindungen im ^{11}B -NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta = -2.5$. Die Signale sind gegenüber dem unsubstituierten Hydrotrispyrazolylborat hochfeldverschoben, aber im vergleichbaren Bereich wie bei anderen einfach substituierten Hydrotrispyrazolborat-Komplexen.

b.) Röntgenstrukturanalyse von **16b**

Aus einer gesättigten Lösung von **16b** in CH_2Cl_2 konnten bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur von **16b** ist in Abbildung 5 zu sehen. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Struktur ist fehlgeordnet, weshalb nur wenig über Bindungslängen und -winkel ausgesagt werden kann. Die genaue Position des Carbinliganden kann nicht exakt angegeben werden, da er über drei Lagen fehlgeordnet ist. Für die Schwefelatome der Thiophenliganden wurden ebenfalls zwei mögliche Positionen gefunden, die sich auf gegenüberliegenden Seiten der Ringe befinden. Die Abstände der koordinierten Stickstoffatome zum Wolframatom liegen zwischen 2.26 und 2.27 Å im für Carbin-Komplexe typischen Bereich ($[\text{Tp}^{\text{b}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7b**)^[10] 2.21 – 2.28 Å; $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**14**) 2.25 – 2.32 Å). In den bisher bekannten Carbinkomplexen dieses Typs ist die W-N-Bindung in *trans*-Position zum Carbinkohlenstoffatom am längsten. Da die W-N-Bindungslängen in **16b** praktisch gleich lang sind, läßt sich darüber aber keine Aussage machen. Die Thiophen-Substituenten sind gegenüber den Pyrazolringen im Schnitt um 53.1° verdreht.

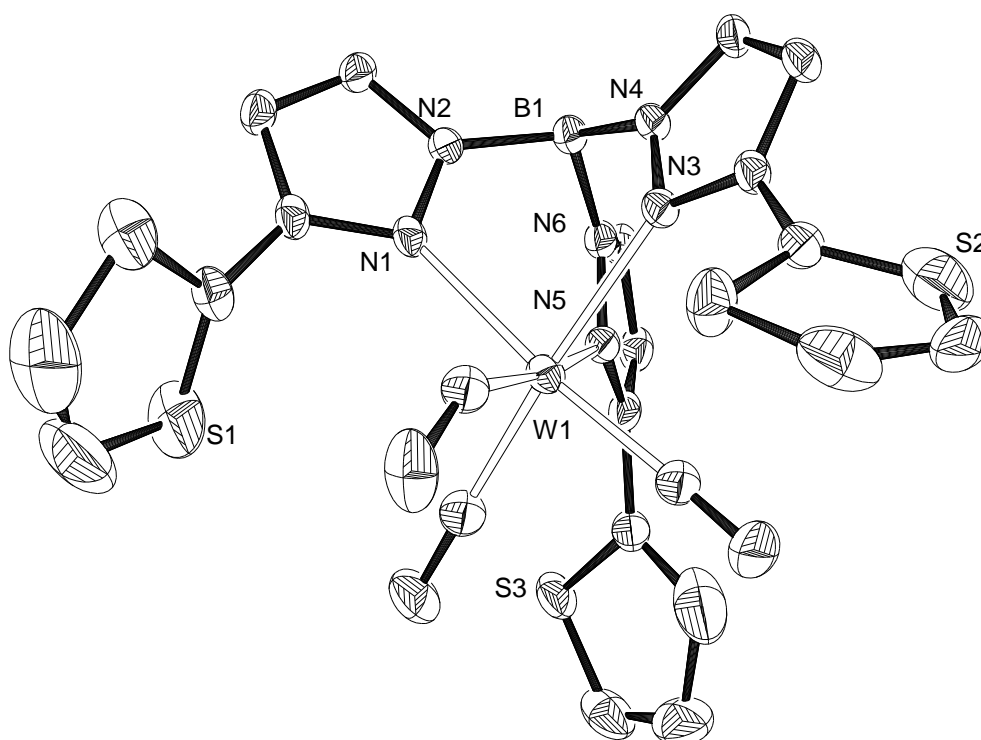


Abbildung 5 : Molekülstruktur von $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{CH}_3]$ (**16b**) (eine der möglichen Strukturen gezeigt, Wasserstoffatome sind nicht dargestellt)

Tabelle 19 : Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **16b** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Bindungen	Abstand [Å]	Bindungen	Winkel [°]
W1 – N1	2.261(2)	N1 – W1 – N3	82.0
W1 – N5	2.260(2)	N1 – W1 – N5	81.9
W1 – N3	2.273(3)	N3 – W1 – N5	82.3

2.2.6 Zusammenfassende Betrachtung zu Struktur und Bildung der Hydrotrispyrazolylborat-substituierten Fischer-Carbin-Komplexe

Bei der Synthese von Tp^{X} -substituierten Carbinkomplexen zeigt sich, daß der Einfluß des Substituenten X eine große Rolle bei der Bildung spielt. Ist die Ausbeute bei der Darstellung von $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ ($\text{X} = \text{H}$) noch 72%,^[36b] fällt sie bei $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ ($\text{X} = \text{Me}$) auf 68%,^[9] während beim Übergang zu den hier beschriebenen größeren Resten die Produkte teilweise nur unter 30% isoliert werden können.

Die überraschende Bildung der Verbindungen **10a**, **10b** und **13** durch Zersetzung des Hydrotrispyrazolylborat-Liganden könnte ein erster Hinweis auf die größere sterische Beanspruchung im oktaedrisch koordinierten Komplex sein. (vgl. Kapitel 2.2.2.)

Diese Tatsachen spiegeln sich auch in der Reihe der in 3-Stellung substituierten Hydrotrispyrazolylborate bezüglich ihrem zunehmenden sterischen Anspruch wieder: $\text{H} < \text{Thienyl} < \text{Me} < \text{Ph} < {}^i\text{Pr} < {}^t\text{Bu}$.^[37]

a.) IR-Spektren

Die Banden der CO-Liganden liegen bei allen Verbindungen bei nahezu gleichen Wellenzahlen. Dies zeigt, daß der Einfluß der Substituenten am Pyrazolring auf die Elektronendichte am Zentrallmetall gering ist. Der Wechsel von Wolfram zu Molybdän bei **15b** führt zur erwarteten Verschiebung der Banden zu höheren Wellenzahlen.

b.) NMR-Spektren

In allen Komplexen treten in den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Signale des Hydrotrispyrazolylborat-Liganden im Verhältnis 2:1 auf. Diese Erscheinung zeigt sich auch im Falle von Carbinkomplexen mit anderen dreizähligen Liganden. So werden in $[\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5][\text{PF}_6]$ zwei Sätze von Signalen beobachtet, die es nahe legen, daß eine Spiegelebene durch die Metall-Carbinkohlenstoffbindung geht und den Liganden „halbiert“. ^[39]

Die Signale der Carbin-Kohlenstoffatome in den ^{13}C -NMR-Spektren liegen alle im Bereich zwischen 277 und 282 ppm und zeigen keine auffälligen Verschiebungen. Sie werden demnach auch nicht durch die verschiedenen Substituenten beeinflusst. Aufgrund der Symmetrie der Moleküle kann nur ein CO-Signal beobachtet, welches je nach Verbindung zwischen 220 und 224 ppm zu beobachten ist.

Auffallend ist, daß die ^{11}B -NMR-Signale gegenüber dem unkoordinierten Hydrotrispyrazolylborat-Liganden zu höherem Feld verschoben sind und daß dieser Hochfeldshift bei den in 3- und 5-Stellung substituierten Liganden ausgeprägter als im Falle der mono-substituierten Verbindungen ist. Dies würde mit einer höheren Elektronendichte am Boratom korrelieren, die durch die größere Anzahl von Substituenten mit +I-Effekt hervorgerufen werden könnte.

c.) Röntgenstrukturanalysen

Wenn die Methylgruppen am Hydrotrispyrazolylborat-Liganden in $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7b**) durch sterisch anspruchsvollere Substituenten (siehe 2.1) ausgetauscht werden, so sollte der Reaktionsraum an der W-C-Dreifachbindung eingeengt werden, da z.B. Phenylreste mehr Platz beanspruchen sollten als Methylgruppen. In der Tat beobachtet man bei **14** eine leichte Verlängerung der Stickstoff-Wolfram-Bindungen um durchschnittlich 0.04 Å auf 2.27 Å gegenüber **7b** (2.23 Å) unter einer gleichzeitigen Stauchung des N-W-N-Winkels um durchschnittlich 0.6° auf 81.6° (**7b**: 82.2°). Wie in Abbildung 6 allerdings zu erkennen ist, ist der Unterschied der sterischen Beanspruchung zwischen **7b** und **14** klein. Die flachen Phenylgruppen sind leicht nach außen geneigt und drehen sich in eine solche Position, in der die sterische Hinderung minimiert wird.

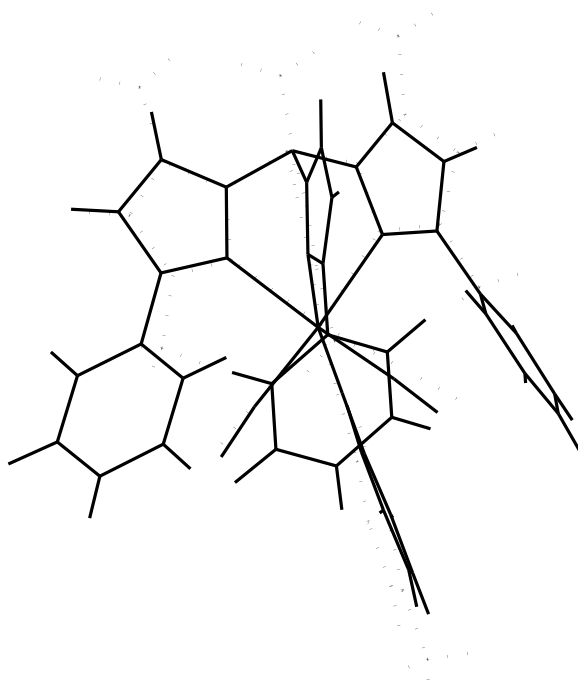


Abbildung 6 : Überlagerung der Molekülstrukturen von $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**14**, –) und $[\text{Tp}^{\text{b}'}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7b**, --)

2.3 Hydroborierungsreaktionen der Fischer-Carbinkomplexe

2.3.1 Hydroborierungsreaktionen mit $(\text{HBEt}_2)_2$

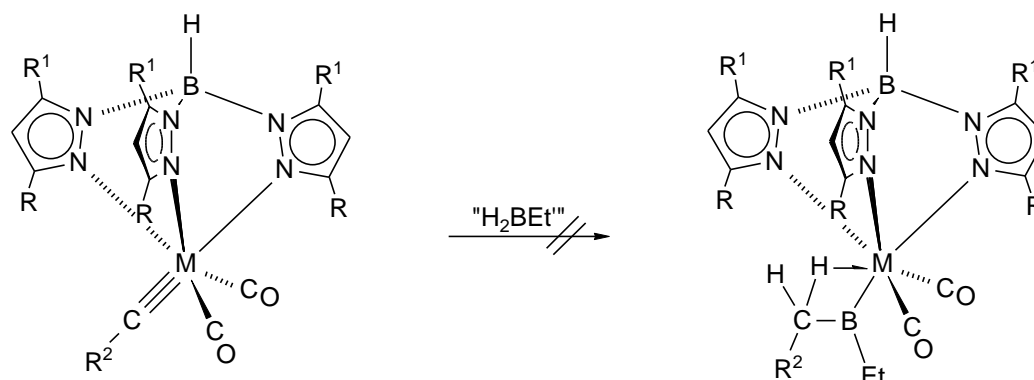
Wie schon in Kapitel 1.1 ausgeführt, reagieren die Carbinkomplexe $[\text{Tp}^{\text{b}'}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-\text{R}]$ (**7**) mit $(\text{HBEt}_2)_2$ zu den Borylkomplexen $[\text{Tp}^{\text{b}'}(\text{CO})_2\text{M}\{\text{B}(\text{Et})\text{CH}_2(\text{R})\}]$ (**8**, $\text{M} = \text{W}$, Mo ; $\text{R} = \text{Me}$, $p\text{Tol}$). Es ist bekannt, daß $(\text{HBEt}_2)_2$ als Gleichgewichtsgemisch aus verschiedenen Diboranen-6 $[(\text{Et}_x\text{BH}_{3-x})(\text{Et}_y\text{BH}_{3-y})]$ ($x, y = 1, 2$) und BEt_3 vorliegt.^[40] Es wird vermutet daß die Bildung von „ H_2BEt “ der Hydroborierungsreaktion vorgelagert ist (Gl. 1) und dieses das reaktive Agens für die Reaktion ist.^{[10],[41]}



Diese Annahme stützt sich vor allem auf die Beobachtung, daß $(\text{H}_2\text{BPh})_2$ wesentlich schneller reagiert. Die Bildung von BEt_3 während der Hydroborierungsreaktion der Carbinmetallkomplexe ist nachgewiesen. Die Reaktivität gegenüber Alkenen nimmt in der Reihe $\text{HBR}_2 > \text{H}_2\text{BR} > \text{BH}_3$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) deutlich ab^[42]. Die Hydroborierungsreaktionen von Carbinkomplexen mit $(\text{H}_2\text{BPh})_2$ verlaufen aber diesem Trend entgegengesetzt schneller als mit $(\text{HBEt}_2)_2$. Die beobachtete Reaktivitätssteigerung läßt vermuten, daß jeweils das Monoorganylboran „ H_2BR “ das aktive Reagenz der Hydroborierungsreaktion ist.

Die Hydroborierungsreaktionen mit $(\text{HBEt}_2)_2$ können IR-spektroskopisch verfolgt werden: das Verschwinden der ν_{CO} -Absorptionen der Carbinkomplexe (z.B. $[\text{Tp}^{\text{b}}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ 1973 und 1881 cm^{-1} [7b, $\text{M} = \text{W}$]; 1982 und 1899 cm^{-1} [7c, $\text{M} = \text{Mo}$]) geht einher mit dem Auftreten zweier neuer niederfrequenter Banden in den neuentstandenen Borylmetallkomplexen (z.B. $[\text{Tp}^{\text{b}}(\text{CO})_2\text{M}\{\text{B}(\text{Et})\text{CH}_2(p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ 1896 und 1817 cm^{-1} [8c, $\text{M} = \text{W}$]; 1908 und 1830 cm^{-1} [8e, $\text{M} = \text{Mo}$]).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Carbinkomplexe $[\text{Tp}^{\text{iPr}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (9a), $[\text{Tp}^{\text{tBu}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (12), $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (14), $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (15a, $\text{M} = \text{W}$; 15b, $\text{M} = \text{Mo}$) sowie $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (16a) in Toluol gelöst und mit überschüssigem $(\text{HBEt}_2)_2$ (2 – 3 Äquivalente, bezogen auf die Stoffmenge) zur Reaktion gebracht. Beim Erwärmen auf 60°C ist in allen Fällen ein Farbwechsel von orange nach gelb-braun zu beobachten. Die Reaktionen werden IR-spektroskopisch verfolgt und nach dem Verschwinden der ν_{CO} -Banden des Eduktes nach einem Zeitraum von bis zu 2d, oder nach 5h falls keine Reaktion eingetreten ist, abgebrochen. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die erhaltenen Feststoffe durch Waschen mit *n*-Pentan gereinigt.



	M	R	R ¹	R ²
9a	W	iPr	H	pTol
12	W	tBu	H	PTol
14	W	Ph	H	Ph
15a	W	Ph	Ph	pTol
15b	Mo	Ph	Ph	PTol
16a	W	Thienyl	H	pTol

Wie Tabelle 20 zeigt, reagiert **15a** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht. **12** zersetzt sich innerhalb von 4h zu einer nicht näher charakterisierten Substanz. Neue, gegenüber den Carbinmetallkomplexen bathochrom verschobene Banden treten hingegen bei den Umsetzungen mit **9a**, **14**, **15b** und **16a** auf. Die offensichtlich entstanden Produkte, deren IR-Daten vergleichbar mit bekannten Borylmetallkomplexen sind, konnten allerdings nicht isoliert werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum tritt Zersetzung ein und es konnten somit keine interpretierbaren NMR-Spektren erhalten werden.

Tabelle 20 : ν_{CO} -Banden der Reaktionslösungen in Toluol

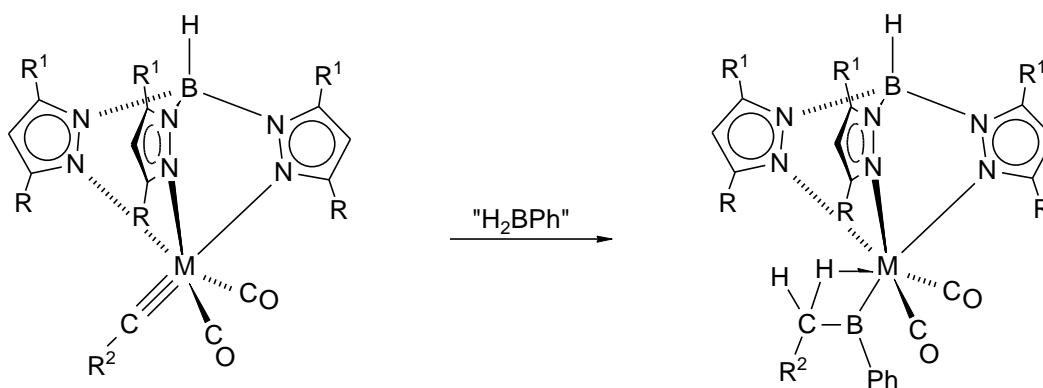
Verbindung	ν_{CO} -Edukte [cm^{-1}]	ν_{CO} -Reaktionslösung [cm^{-1}]
9a	1974, 1883	1902, 1824
12	1977, 1887	- ^a
14	1976, 1889	1905, 1826
15a	1973, 1885	- ^b
15b	1986, 1904	1910, 1827 ^c
16a	1976, 1889	1905, 1823

^a Zersetzung, ^b keine Reaktion, ^c in CH_2Cl_2

2.3.2 Hydroborierungsreaktionen mit (H₂BPh)₂

Wie in Abschnitt 2.3.1 dargestellt, reagieren einige der eingesetzten Carbinkomplexverbindungen nicht mit (HB₂Et)₂ oder zersetzen sich beim Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum. Da dies an der relativ großen Flüchtigkeit des verwendeten Borans liegen könnte, lag der Übergang zum festen und damit weniger flüchtigen Phenylboran nahe.

Die Carbinkomplexe [Tp^{iPr}(CO)₂W≡C-*p*C₆H₄CH₃] (**9a**), [Tp^{tBu}(CO)₂W≡C-*p*C₆H₄CH₃] (**12**), [Tp^{Ph}(CO)₂W≡C-C₆H₅] (**14**), [Tp^{Ph2}(CO)₂M≡C-*p*C₆H₄CH₃] (**15a**, M = W; **15b**, M = Mo) sowie [Tp^{Tn}(CO)₂W≡C-*p*C₆H₄CH₃] (**16a**) werden in Toluol mit überschüssigem (H₂BPh)₂ (2 Äquivalente, bezogen auf die Stoffmenge) bei Raumtemperatur umgesetzt. Analog zur Reaktion mit (HB₂Et)₂ kann bei der Umsetzung von **12** mit Diphenylboran nach einer Reaktionszeit von einem Tag nur Zersetzung beobachtet werden. In allen anderen Fällen schlägt während der Umsetzung die Farbe der Reaktionslösung von orange nach gelb um. Sobald im IR-Spektrum die Eduktbanden nicht mehr zu detektieren sind (ca. 1d), wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und die erhaltenen Feststoffe mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen. Analog zu Kap. 2.3.1 tritt hierbei Zersetzung des Reaktionsproduktes der Umsetzung von **9a** ein. Da davon auszugehen ist, daß dies nicht an der Flüchtigkeit des Borans liegen dürfte, müssen sterische Gründe hierbei eine entscheidene Rolle spielen. Bei den restlichen Umsetzungen kann jeweils ein hellgelbes Pulver in 96% (**17**), 79% (**18a**) und 89% (**18b**) und 83% (**19**) Ausbeute isoliert werden.



	M	R	R ¹	X
9a	W	iPr	H	pTol
12	W	tBu	H	pTol
14	W	Ph	H	Ph
15a	W	Ph	Ph	pTol
15b	Mo	Ph	Ph	pTol
16a	W	Thienyl	H	pTol

	M	R	R ¹	R ²
17	W	Ph	H	Ph
18a	W	Ph	Ph	pTol
18b	Mo	Ph	Ph	pTol
19	W	Thienyl	H	pTol

a.) Spektroskopische Charakterisierung

Außer bei der Umsetzung mit **12** beobachtet man das Erscheinen von neuen, tieffrequenten Carbonylschwingungen (Tabelle 21), die mit den Werten in den Borylkomplexen von U. Arnold (s.o) vergleichbar sind.

Tabelle 21 : ν_{CO} -Banden der Reaktionslösungen in Toluol

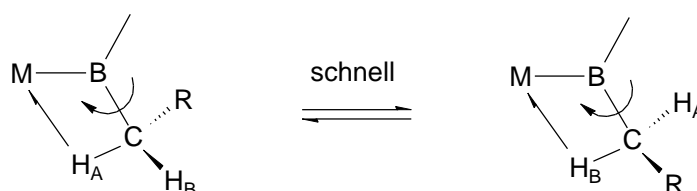
Verbindung	ν_{CO} -Edukte [cm^{-1}]	ν_{CO} -Reaktionslösung [cm^{-1}]
„ 9a “	1974, 1883	1910, 1832
„ 12 “	1977, 1887	-
17	1976, 1889	1911, 1832
18a	1973, 1885	1907, 1829
18b	1986, 1904	1919, 1841
19	1976, 1889	1906, 1823

In den FD-Massenspektren der Borylkomplexe **18a** ($m/z = 1101.4$) und **18b** ($m/z = 1015.4$) findet man die erwarteten Molekülionenpeaks. Im FAB-Massenspektrum von **17** kann das der Molekülionenpeak bei 860.2 Massenzahlen detektiert werden. Der Molekülionenpeak von **19** erscheint im EI-Massenspektrum nicht, dagegen findet man bei $m/z = 864.2$ ein Signal, welches aus diesem durch Abspaltung einer CO-

Gruppe entsteht. Die Isotopenmuster aller Verbindungen stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

In den ^{11}B -NMR-Spektren der Borylkomplexe kann ein scharfes Signal für das Boratom des Hydrotrispyrazolylborat-Liganden bei $\delta = -2.8$ (**17**), $\delta = -6.7$ (**18a**) bzw. $\delta = -6.9$ (**18b**) und $\delta = -3.3$ (**19**) detektiert werden. Daneben erscheint das Signal des metallgebundenen Bors bei wesentlich tieferem Feld von 78.5 ppm (**17**), 83.2 ppm (**18a**), 79.4 ppm (**18b**) bzw. 84.6 ppm (**19**). Damit unterscheiden sich die Verschiebungen der Signale nicht wesentlich von den bereits bekannten Borylmetallkomplexen dieser Art.^[10]

In den ^1H -NMR-Spektren (Tabellen 22-24) erscheinen die Signale der Wasserstoffatome der Pyrazolringe wie im Falle von **17**, **18a**, **18b** und **19** im Intensitätsverhältnis 2:1 (zwei zum Borylliganden *cis*-ständige und ein *trans*-ständige Pyrazolring). Die Resonanzen der agostischen Methylengruppen liegen für **17** bei $\delta = 1.77$, für **18a** bei $\delta = 1.85$, für **18b** bei $\delta = 2.14$ und für **19** bei $\delta = 1.98$. Normalerweise erfahren agostische Wasserstoffatome einen deutlicheren Hochfeldshift.^[43] Die entsprechenden Resonanzen liegen aber in den hier untersuchten Fällen bei etwas höherem Feld als in vergleichbaren Borylmetallkomplexen wie $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{Ph})(\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ (**8d**, $\delta = 3.02$).^[10] Die Tatsache, daß bei Raumtemperatur nur ein Singulett detektiert werden kann, spricht dafür, daß es zu einem schnellen Platzwechsel zwischen agostischem und nichtagostischem Wasserstoffatom der Methylengruppe kommt. Diese agostische Fluktuation kann in vielen Verbindungen beobachtet werden, statische Spektren lassen sich aber oft bei tiefen Temperaturen ($\sim -90^\circ\text{C}$) erhalten. So kann der schnelle Austausch auch in den Borylmetall-komplexen bei tiefen Temperaturen eingefroren werden und es gelingt unterschiedliche Signale für das agostische und das terminale Proton der benzyllischen Methylengruppe zu erhalten.



Man kann für **17** bei 180 K zwei Dubletts bei $\delta = 1.90$ und 1.00 (Kopplungskonstante: $^2J(^1H^1H) = 13$ Hz) detektieren. Für **18a** erhält man bei 190 K ebenfalls zwei Dubletts bei 2.23 und 0.97 ppm (Kopplungskonstante: $^2J(^1H^1H) = 14$ Hz). Der gleiche Effekt wird auch im Komplex $[Tp^b(CO)_2W\{B(Ph)(CH_2-pC_6H_4CH_3)\}]$ (**8d**) beobachtet. Die freie Energie ΔG^\ddagger bei der jeweiligen Koaleszenztemperatur beträgt sowohl für **17**, als auch für **18a** ungefähr 40 kJ/mol.^[44] Das borgebundene Wasserstoffatom des Hydrotrispyrazolylborat-Liganden konnte in keinem der Fälle detektiert werden.

Tabelle 22 : 1H -NMR-Daten von $[Tp^{Ph}(CO)_2W\{B(C_6H_5)(CH_2C_6H_5)\}]$ (**17**) in CD_2Cl_2

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
7.93	d, $^3J(^1H^1H) = 2.3$ Hz	1H	H5
7.90	d, $^3J(^1H^1H) = 2.3$ Hz	2H	H5
8.29 – 6.03 ^a	m	~25H	Aromat-CH
6.46	d, $^3J(^1H^1H) = 2.3$ Hz	1H	H4
6.26	d, $^3J(^1H^1H) = 2.2$ Hz	2H	H4
1.77	s	2H	CH ₂ C ₆ H ₅
1.90 ^b	br, d, $^2J(^1H^1H) \approx 13$ Hz	1H	CH ₂ C ₆ H ₅
1.00 ^b	br, d, $^2J(^1H^1H) \approx 13$ Hz	1H	CH ₂ C ₆ H ₅

^amehrere Signalgruppen, ^baufgenommen in einem separaten 1H -NMR-Experiment bei 180 K

Tabelle 23 : 1H -NMR-Daten von $[Tp^{Ph2}(CO)_2W\{B(C_6H_5)(CH_2-pC_6H_4CH_3)\}]$ (**18a**) und $[Tp^{Ph2}(CO)_2Mo\{B(C_6H_5)(CH_2-pC_6H_4CH_3)\}]$ (**18b**) in CD_2Cl_2

δ (18a) [Multiplizität]	δ (18b) [Multiplizität]	Intensität	Zuordnung
7.90 – 6.92 [m] ^a	8.28 – 6.75 [m] ^a	~35H	Aromat-CH
6.51 [s]	6.46 [s]	1H	H4
6.39 [m]	6.42 [m]	2H	C ₆ H ₄ CH ₃
6.31 [s]	6.27 [s]	2H	H4
6.02 [m]	6.07 [m]	2H	C ₆ H ₄ CH ₃
2.12 [s]	2.36 [s]	3H	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃
1.85 [s]	2.14 [s]	2H	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃
2.23 ^b [br, d, $^2J(^1H^1H) \approx 14$ Hz]	- ^c	1H	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃
0.97 ^b [br, d, $^2J(^1H^1H) \approx 14$ Hz]	- ^c	1H	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃

^amehrere Signalgruppen, ^baufgenommen in einem separaten 1H -NMR-Experiment bei 190 K, ^ckein Tieftemperaturspektrum aufgenommen

Tabelle 24 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ (**19**) in CD_2Cl_2

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
7.93	dd, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 3.6 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 1.1 \text{ Hz}$	1H	H7 oder H9
7.88	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.4 \text{ Hz}$	1H	H5
7.86	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.2 \text{ Hz}$	2H	H5
7.60	dd, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 5.2 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 1.1 \text{ Hz}$	1H	H7 oder H9
7.33	dd, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 5.0 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 3.6 \text{ Hz}$	1H	H8
7.22 – 7.12	m	9H	C_6H_5 , H7, H9
6.73	dd, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 5.2 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 3.6 \text{ Hz}$	2H	H8
6.54	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
6.54	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.4 \text{ Hz}$	1H	H4
6.32	d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.4 \text{ Hz}$	2H	H4
6.23	m	2H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
2.13	s	3H	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
1.98	s	2H	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren (Tabellen 25-27) können für die Kohlenstoffatome der Pyrazolringe zwei Sätze von Signalen erhalten werden. Die Resonanz der Kohlenstoffatome der agostischen Methylengruppe liegt in einem ähnlichen Bereich wie in $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{Ph})(\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ (**8d**) ($\delta = -16.6$) bei $\delta = -16.8$ (**17**) und bei $\delta = -17.7$ (**19**). Beide Signale haben eine Halbwertsbreite von 10 Hz. Diese Signalverbreiterung lässt sich durch die Nachbarschaft zum relativ schnell relaxierenden Boratom erklären.^[45] Für **18a** und **18b** konnten keine Signale für die CH_2 -Gruppe detektiert werden.

Tabelle 25 : ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ (**19**) in CD_2Cl_2

δ	Zuordnung
220.1	$\underline{\text{C}}\text{O}$
153.8, 151.1	C3
137.8 – 127.2	$\text{C}^{\text{a}}, \text{C}^{\text{b}}, \text{C5}, \text{C6}, \text{Aromat-}\underline{\text{C}}\text{H}, \text{Thiophen-}\underline{\text{C}}\text{H}$
110.9, 110.7	C4
20.9	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{H}_3$
-17.7	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

Tabelle 26 : ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ (**17**) in CD_2Cl_2

δ	DEPT	Zuordnung
219.9		$\underline{\text{C}}\text{O}$
161.1, 158.4		C3
138.9		C^{a}
137.4, 135.9, 134.3, 131.7, 130.0, 129.9, 129.3, 128.9, 128.6, 128.3, 127.9, 127.5, 126.9, 124.1	+	Aromat- $\underline{\text{C}}\text{H}$
137.0, 136.9	+	C5
133.9, 132.8		C6
109.2	+	C4
-16.8	-	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Tabelle 27 : ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ (**18a**) und $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{Mo}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ (**18b**) in CD_2Cl_2

δ (18a) ^a	δ (18b) ^a	DEPT	Zuordnung
- ^b	225.8		$\underline{\text{C}}\text{O}$
160.4, 157.7, 150.9, 150.7	160.1, 157.6, 151.2, 151.0		C3, C5
137.1, 131.9, 130.9 – 126.9	136.5, 135.9, 133.1 – 127.1	+	Aromat- $\underline{\text{C}}\text{H}$
135.7, 134.1, 133.4, 132.9, 131.7, 131.3	135.4, 134.2, 133.5, 133.4, 131.6		$\text{C}^{\text{a}}, \text{C}^{\text{b}}, \text{C6}, \text{C7}, \text{B-C}_6\text{H}_5$ [quart.]
110.5, 110.4	110.3, 109.9	+	C4
20.8	20.9	+	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{H}_3$

^a $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ konnte nicht detektiert werden, ^b CO konnte nicht detektiert werden

b.) Röntgenstrukturanalyse von **17**

Aus einer gesättigten Lösung von **17** in CH₂Cl₂ konnten bei Raumtemperatur durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 28 zusammengefaßt, die Molekülstruktur ist in Abbildung 7 dargestellt.

17 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bindungslängen und -winkel des Tp^{Ph}-Fragments liegen in den erwarteten Bereichen. Die zum Borylliganden *trans*-ständige Stickstoff-Wolframbindung ist mit 2.19 Å wesentlich kürzer als die beiden anderen. Die M-C-O-Einheiten sind fast linear angeordnet (173.3° und 177.4°) und die Carbonylliganden schließen mit dem Zentrallmetall einen Winkel von 93.5° ein. Die Wolfram-Bor-Bindung ist mit 2.06 Å recht kurz und von vergleichbarer Länge wie in [Tp^b(CO)₂W{B(Ph)(CH₂-*p*Tol)}] (**8d**, 2.06 Å).^[10] Sie ist wesentlich kürzer als in anderen Borylmetallkomplexen, wie z.B. in [Cp(CO)₃W{B₂(NMe₂)₂Cl}] (2.37 Å)^[46] oder [Cp₂W(H){BCat}] (2.19 Å).^[47] Die agostische Wechselwirkung eines Wasserstoff- mit dem Wolframatom zeigt sich sowohl im relativ kurzen W-C1-Abstand mit 2.49 Å, als auch im sehr spitzen W-B-C1-Winkel von 84.5° deutlich – beides charakteristische Werte für eine β-agostische Wechselwirkung. Zudem konnten die agostischen Wasserstoffatome lokalisiert und verfeinert werden. Der Abstand des agostischen Wasserstoffatoms zum Wolframzentralmetall beträgt 2.19 Å. Die Bindungslänge des Boratoms zum Phenylkohlenstoff ist mit 1.55 Å kürzer als der Abstand zum Methylenkohlenstoffatom mit 1.62 Å. Sämtliche Winkel und Bindungslängen unterscheiden sich kaum von denen der bekannten Borylkomplexe [Tp^b(CO)₂W{B(Ph)(X)}] (**8**, X = *p*Tol, Et).^[10]

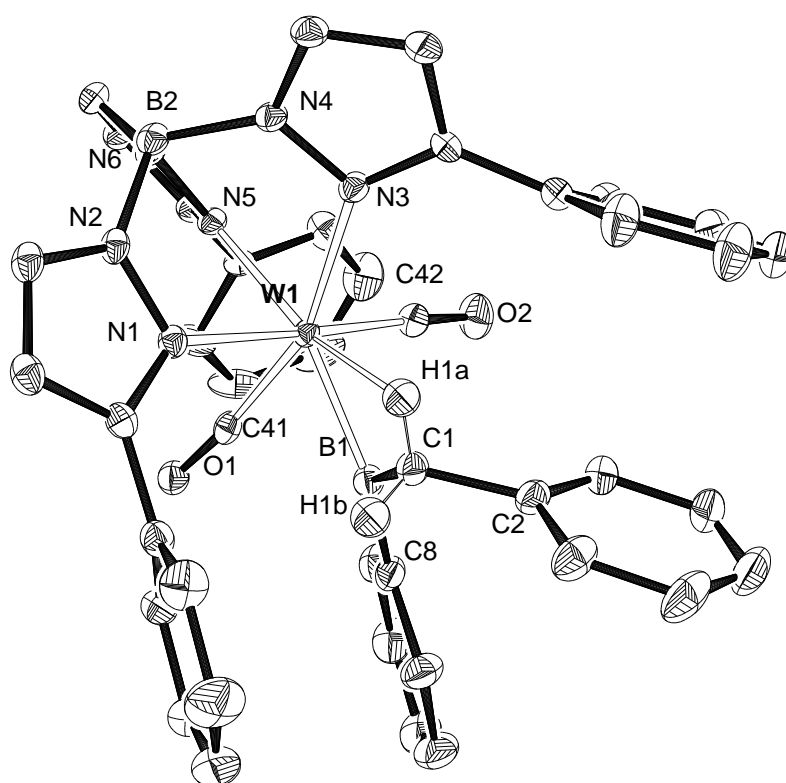


Abbildung 7 : Molekülstruktur von $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ (**17**) (nur die Wasserstoffatome der agostischen Methylengruppe sind dargestellt)

Tabelle 28 : Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **17** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Bindung	Abstand [Å]	Bindungen	Winkel [°]
W1 – B1	2.061(3)	W1 – B1 – C1	84.5(2)
W1 – N1	2.273(2)	W1 – B1 – C8	150.1(2)
W1 – N3	2.259(2)	C1 – B1 – C8	125.3(2)
W1 – N5	2.191(2)	W1 – C41 – O1	173.3(2)
W1 – C41	1.935(3)	W1 – C42 – O2	177.4(3)
W1 – C42	1.951(3)	N1 – W1 – N3	81.15(8)
W1 – C1	2.496(3)	N1 – W1 – N5	87.72(8)
B1 – C1	1.619(4)	N3 – W1 – N5	83.22(8)
B1 – C8	1.550(4)	C41 – W1 – C42	93.5(1)
C1 – C2	1.526(4)	N5 – W1 – B1	141.5(1)
W1 – H1a	2.198		

2.3.3. Zusammenfassende Betrachtung zur Bildung und Struktur der Borylkomplexe

Die von U. Arnold beobachtete höhere Reaktivität des Hydroborierungsreagenzes $(\text{H}_2\text{BPh})_2$ im Vergleich zu $(\text{HBEt}_2)_2$ gegenüber Fischer-Carbinkomplexen des Typs $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CR}]$ (**7**) tritt auch an den hier vorgestellten und untersuchten Systemen auf.

Überraschenderweise konnten die Produkte der Umsetzungen mit Diethylboran nicht isoliert werden. Aus der Reaktionslösung kann mittels IR-Spektroskopie das Verschwinden der Edukt- und die Bildung von Produktbanden, vergleichbar denen in den Borylkomplexen des Typs $[\text{Tp}^{\text{X}}(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{Et})(\text{CH}_2\text{R})\}]$, beobachtet werden. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum tritt in allen Fällen lediglich Zersetzung ein und es kann kein Borylmetallkomplex isoliert werden. Die Hydroborierung organischer Substrate ist grundsätzlich reversibel. Daher spalten bestimmte Organoborane leicht Olefin ab (Dehydroborierung). Auf ähnliche Weise könnte aus den gebildeten Borylmetallkomplexen das leicht flüchtige Boran zurückgebildet und im Vakuum entfernt werden. Auch eine Abspaltung von Ethen aus der borständigen Ethylgruppe oder das Entfernen von CO-Gruppen wäre denkbar. Inwieweit sterische Gründe eine Rolle spielen, läßt sich nicht exakt feststellen.

Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Diethylboran können bei Verwendung von Phenylboran als Hydroborierungsreagenz in einigen Fällen die erwarteten Borylmetallkomplexe isoliert werden. Mit einer durchschnittlichen Reaktionszeit von einem Tag bis zum Verschwinden der Eduktbanden in den IR-Spektren ist eine deutlich geringere Reaktivität der hier beschriebenen Fischer-Carbinkomplexe gegenüber Hydroborierung als in $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{R})\}]$ (**8**, $\text{R} = \text{CH}_3$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) zu beobachten. Die Ausbeuten liegen aber in einem vergleichbaren Bereich. Ein Vergleich der Verbindungen $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ (**17**) und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ (**8d**) zeigt, daß die Bindungswinkel und –längen nahezu identisch sind und sich die Phenylgruppen im Festkörper derart ausrichten, daß kein nennenswert größerer Raumbedarf durch diese im Vergleich zu den Methylgruppen beansprucht wird (Abbildung 8).

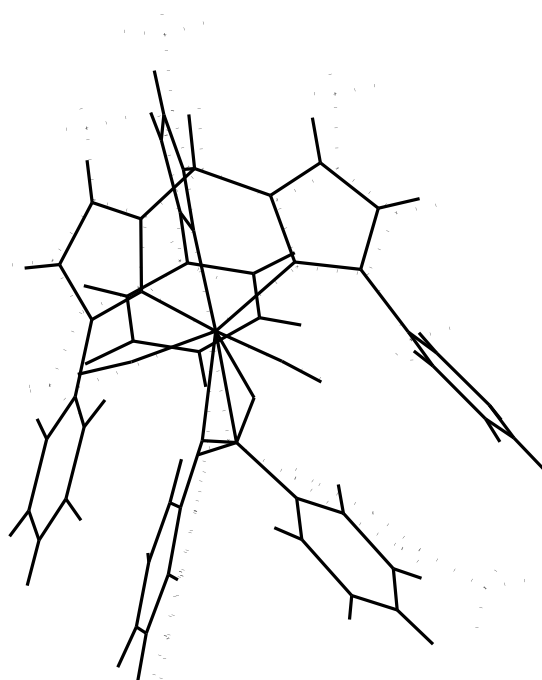


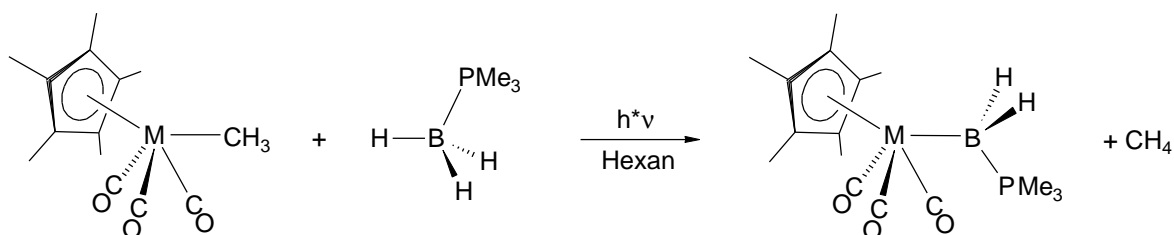
Abbildung 8 : Überlagerung der Molekülstrukturen von $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ (**17**, –) und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ (**8d**, --)

Daß bei der Reaktion von **12** mit $(\text{H}_2\text{BPh})_2$, bzw. bei der Aufarbeitung der Umsetzung mit **9a** Zersetzung eintritt, könnte daraufhin deuten, daß aufgrund der größeren Reste die stabilisierende agostische Wechselwirkung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann und der entstandene 16 Valenzelektronenkomplex zerfällt.

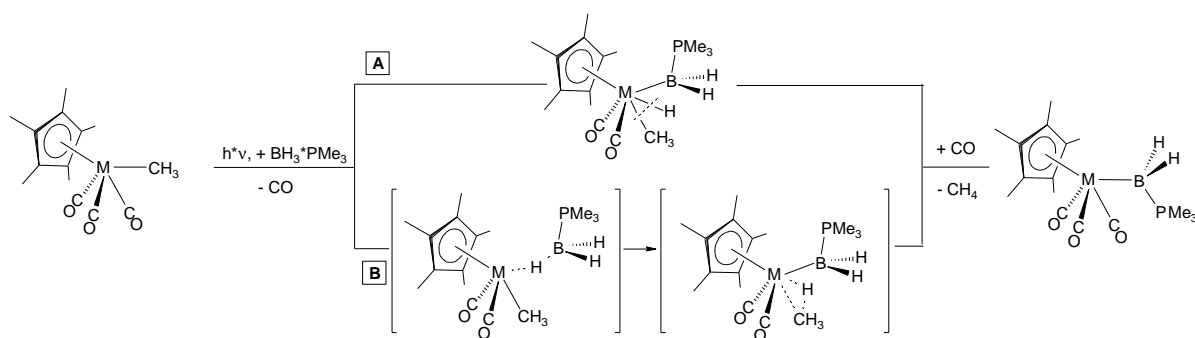
2.4 Darstellung und Reaktion von $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_3)]$ (**20a**) und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3)]$ (**20b**)

Die Synthese von Borylmetallkomplexen des Typs $[\text{Tp}^{\text{X}}(\text{CO})_2\text{M}\{\text{B}(\text{R})(\text{CH}_2\text{R}^1)\}]$ über die Zwischenstufe von Carbinkomplexen der allgemeinen Form $[\text{Tp}^{\text{X}}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-R}^1]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}, p\text{Tol}$) ist präparativ aufwendig und führt nicht immer zum gewünschten Produkt (vgl. Kap. 2.2, 2.3).

Eine alternative Möglichkeit zur Einführung eines Borylrestes an ein Metall der 6. Nebengruppe zeigen Arbeiten von Kawano et al. Durch Bestrahlung von Molybdän- und Wolframkomplexen des Typs $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) in Gegenwart von $\text{BH}_3^*\text{PMe}_3$ lassen sich Komplexverbindungen des Typs $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3(\text{BH}_2^*\text{PMe}_3)]$ darstellen.^[48]



Die Reaktion führt zunächst unter Verlust eines CO-Liganden zu einer koordinativ ungesättigten 16 Valenzelektronen Verbindung. Zwei mögliche Mechanismen zur Bildung des Produktes wurden diskutiert: die oxidative Addition einer BH-Bindung (**A**) mit anschließender reduktiver Eliminierung von Methan und (**B**) die Bildung einer 3c2e-Bindung mit anschließender konzertierter Bindungsumlagerung und nachfolgender Freisetzung von Methan. In beiden Fällen muß das anfangs abgespaltene CO wieder an den gebildeten, koordinativ ungesättigten Borylkomplex addieren (Schema 2).



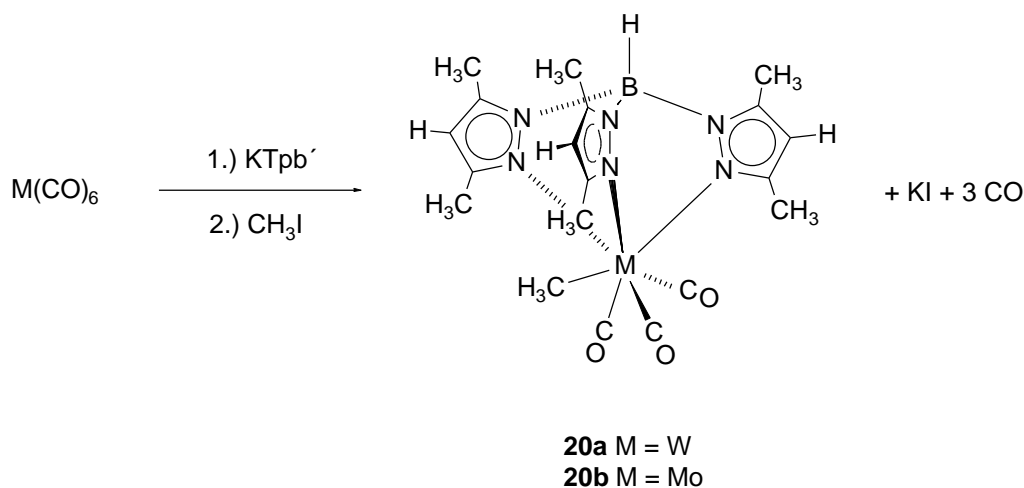
Schema 2

Es sollte nun versucht werden, ähnliche Reaktionen mit $(\text{HBEt}_2)_2$ als Borylquelle und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{M}(\text{CH}_3)]$ als Komplexverbindung durchzuführen. Da β -agostisch gebundenes Dialkylboran als Dreielektronenligand fungiert, wäre nach der Reaktion

mit dem photochemisch erzeugten Dicarbonylkomplex keine Rekombination von CO mehr notwendig.

- a.) Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_3)]$ (**20a**) und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3)]$ (**20b**)

Die Verbindung $[\text{Tpb}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3)]$ ist bereits seit längerem in der Literatur beschrieben.^[49] Auf analoge Weise lassen sich durch Umsetzung des entsprechenden Metallhexacarbonyls mit KTpb' sowie Methyljodid die Verbindungen $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{M}(\text{CH}_3)]$ ($\text{M} = \text{W}$ (**20a**); $\text{M} = \text{Mo}$ (**20b**)) darstellen. Nach Tieftemperatursäulenchromatographie kann man **20a** als rotes Pulver in 36% Ausbeute isolieren. **20b** lässt sich durch mehrmaliges Waschen mit *n*-Hexan in 39% Ausbeute als rote Substanz erhalten.



Im Gegensatz zum unsubstituierten Analogon $[\text{Tpb}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3)]$ sind die Verbindungen **20a** und **20b** unter Argon über einen langen Zeitraum stabil und neigen auch in Lösung nicht zur Zersetzung.^[49]

Im CI-Massenspektrum von **20a** findet man den Molekülionenpeak bei 580.2 Massenzahlen. Dieser kann für **20b** bei $m/z = 494.0$ im FD-Massenspektrum detektiert werden. Die Isotopenmuster der Verbindungen stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

Im IR-Spektrum können für beide Verbindungen zwei Signale im Bereich für terminale Carbonyl-Gruppen beobachtet werden. So ergibt das Infrarot-Spektrum von **20a** Banden bei 1953 und 1831 cm^{-1} , das von **20b** Banden bei 1967 und 1847 cm^{-1} .

In den ^1H -NMR-Spektren von **20a** und **20b** (Tabelle 29) erscheinen die Signale des Hydrotrispyrazolylborat-Liganden im Verhältnis 2:1. Dies lässt eine stereochemisch starre Struktur vermuten, bei der ein Pyrazolring in der intramolekularen Spiegelebene des Moleküls liegt und sich die beiden anderen Ringe auf gegenüberliegenden Seiten befinden. Das Molekül hat C_s -Symmetrie. Dieses Verhalten wird auch in den Verbindungen $[\text{Tpb}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3)]$ und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{W}(\text{Cl})]$ beobachtet.^{[49],[50]} Im Gegensatz dazu ist der Hydridokomplex $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{W}(\text{H})]$ in Lösung dynamisch und zeigt keine Aufspaltung der Signale.^[25] Die Verschiebungen der Signale von **20a** und **20b** unterscheiden sich kaum voneinander und liegen in Bereichen der genannten Vergleichsverbindungen.

Tabelle 29 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_3)]$ (**20a**) und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3)]$ (**20b**) in CDCl_3

δ (20a)	δ (20b)	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
5.85	5.78	s	1H	pz-CH
5.80	5.72	s	2H	pz-CH
3.25	3.24	s	3H	M-CH ₃ ^a
2.39	2.36	s	3H	pz-C(CH ₃)
2.35	2.32	s	6H	pz-C(CH ₃)
2.28	2.17	s	3H	pz-C(CH ₃)
2.09	1.99	s	6H	pz-C(CH ₃)

^aM = W, Mo

Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 30) sind zwei Sätze von Signalen für den Hydrotrispyrazolylborat-Liganden zu detektieren. Für die CO-Substituenten sind je zwei Signale bei $\delta = 248.0$ und 228.3 (**20a**) bzw. 251.1 und 231.2 (**20b**) zu finden. Die übrigen Signale erscheinen in den erwarteten Bereichen und konnten durch Vergleich mit DEPT 135°-NMR-Spektren und den Resonanzen von $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{W}(\text{Br})]$ ^[50] eindeutig zugeordnet werden.

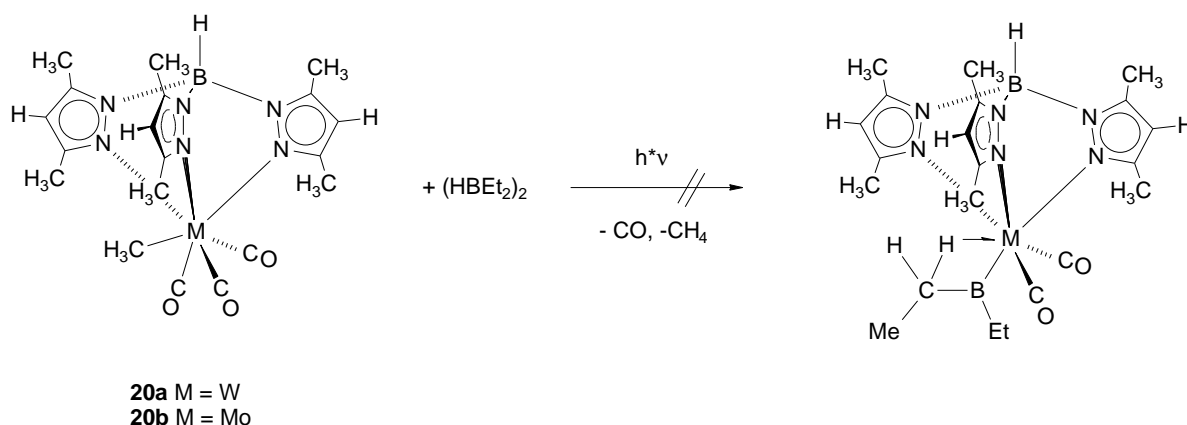
Tabelle 30 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_3)]$ (**20a**) und $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3)]$ (**20b**) in CDCl_3

δ (20a)	δ (20b)	DEPT 135°	Zuordnung
248.0, 228.3	251.1, 231.2		$\underline{\text{C}}\text{O}$
153.0, 151.8, 145.7, 143.9	152.3, 151.1, 146.0, 143.9		pz- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$
107.2, 106.9	106.9, 106.4	+	pz- $\underline{\text{C}}\text{H}$
27.4	27.8	+	M- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
16.1, 13.5, 13.1, 12.4	15.1, 13.2, 13.1, 12.4	+	pz-C($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **20a** findet man bei $\delta = -10.4$ ein Signal für den Hydrotrispyrazolylborat-Liganden. Für **20b** findet man ein Dublett bei -9.2 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^1J(^1\text{H}^{11}\text{B})$ von 101 Hz. Damit unterscheiden sich die ^{11}B -Verschiebungen nur unwesentlich von denen in den Carbin-Komplexen $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{pC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**7**, $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$).^[9]

b.) Versuche zur Hydroborierung von **20a** und **20b**

Im Gegensatz zu den von Kawano et al. durchgeführten Reaktionen muß bei den hier verwendeten Systemen nicht nur die Methylgruppe reaktiv eliminiert, sondern auch die vollständige Entfernung eines CO-Liganden sicher gestellt werden. Nur unter diesen Voraussetzungen könnte sich der gewünschte Borylmetallkomplex mit agostischer Stabilisierung über ein CH-Bindung bilden.



In einem ersten Versuch wird **20a** in THF gelöst und mit 2 Äquivalenten (bezogen auf die Stoffmenge) $(\text{HBEt}_2)_2$ in einer Falling-Film-Bestrahlungsapparatur unter Einsatz einer 150 W Hg-Lampe bei -10°C 1.5 h bestrahlt. Um die Entfernung eines CO

Liganden sicherzustellen wird im Argon-Gegenstrom gearbeitet. Im Laufe der Reaktion verschwinden die CO-Banden des Eduktes, neue Banden treten nicht auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann eine schwarze Substanz als nicht näher identifizierbares Zersetzungsprodukt isoliert werden.

Führt man die Reaktion von $(\text{HBEt}_2)_2$ und **20a** unter leichtem Vakuum im NMR-Röhrchen in C_6D_6 bei Raumtemperatur durch, so wird eine leichte Braunverfärbung der vormals roten Reaktionslösung beobachtet. Entfernt man das Lösungsmittel und überschüssiges Boran im Hochvakuum, so können nach Wiederaufnahme in C_6D_6 nur die Signale des Edukts **20a** im ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden.

Somit kann der gewünschte Metallboryl-Komplex $[\text{Tpb}'(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_3)\}]$ (**8a**) nicht durch photolytische Reaktion aus $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_3)]$ (**20a**) mit $(\text{HBEt}_2)_2$ hergestellt werden. In der Literatur sind nur Verbindungen mit Wolfram-Bor-Bindungen mit Dialkoxyborylgruppen bekannt.^[51] Befinden sich zwei Alkylreste am Boratom, kann die Komplexverbindung nur durch agostische Wechselwirkung mit einer CH_2 -Gruppe des Alkylrestes stabilisiert werden. Da sich diese im hier diskutierten Fall wahrscheinlich nicht ausbildet, ist die Synthese der Metall-Boryl-Komplexe nicht möglich.

II. **SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON CARBONYL-CLUSTERKOMPLEXEN MIT FACIALEN C₈H₈-LIGANDEN**

3. **EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG (II)**

Cluster (engl. = Büschel, Traube) sind nach einer Definition von Cotton Verbindungen, bei denen zwischen zwei oder mehreren Metallatomen eine direkte Bindung besteht.^[52] Häufig beginnt die Klassifizierung als Cluster aber erst ab 3 Metallatomen.

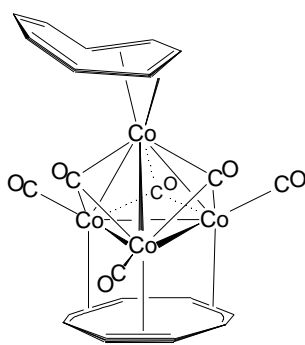
Im Gegensatz zu ein- und zweikernigen Metallkomplexen können polyedrische Metallcluster M_n (n ≥ 3) für geeignete Liganden eine Koordinationsfläche bereitstellen, welche aus drei miteinander verbundenen Metallatomen besteht. Cyclische Polyene C_mH_m (m = 5 - 8) eignen sich besonders gut als flächenüberbrückende (faciale) Liganden Cluster-Systeme zu stabilisieren.^[53] Diese Koordinationsgeometrie ist auch bei Adsorbaten solcher cyclischen Polyene auf atomar ebener Metalloberfläche weit verbreitet.^[54]

Jüngere Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe beschäftigten sich mit facial gebundenem Cycloheptatrien (m = 7) und Cyclooctatetraen (m = 8) an Vierkernclusterkomplexen der Cobaltgruppe.^[55]

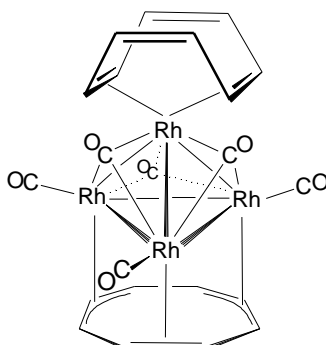
3.1 **Synthese und Reaktion von Clusterkomplexen der Cobalttriade mit facialen C₈H₈-Liganden**

Bei der Reaktion von [Co₄(CO)₁₂] (**21**) mit C₈H₈ (cot) entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute der Carbonyl-Clusterkomplex [Co₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₈H₈)] (**22**). Von den beiden cot-Liganden ist nur einer facial und überbrückt die „Basis“ des Co₄-Tetraeders. Das zweite cyclische Polyen ist 1,2,3,4-η⁴ Dien-artig über zwei benachbarte Doppelbindungen an das vierte, „apicale“ Cobaltatom gebunden.^[56] Setzt man in einer analogen Reaktion [Rh₄(CO)₁₂] (**23**) mit cot in siedendem *n*-

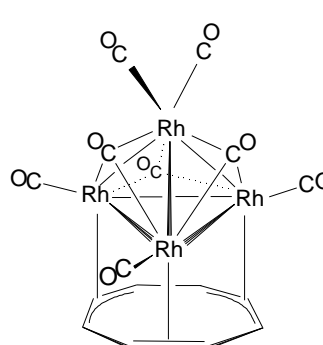
Heptan um, lässt sich der Clusterkomplex $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) in hohen Ausbeuten darstellen. Im Gegensatz zu **22** ist der apicale cot-Ligand in **24** 1,2,5,6- η^4 über zwei nicht benachbarte Doppelbindungen an das apicale Rhodiumatom gebunden.^[57] Bei niedrigeren Temperaturen (*n*-Pentan) bildet sich ausschließlich die Verbindung $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**), mit einem facial gebundenen cot-Liganden.



22



24

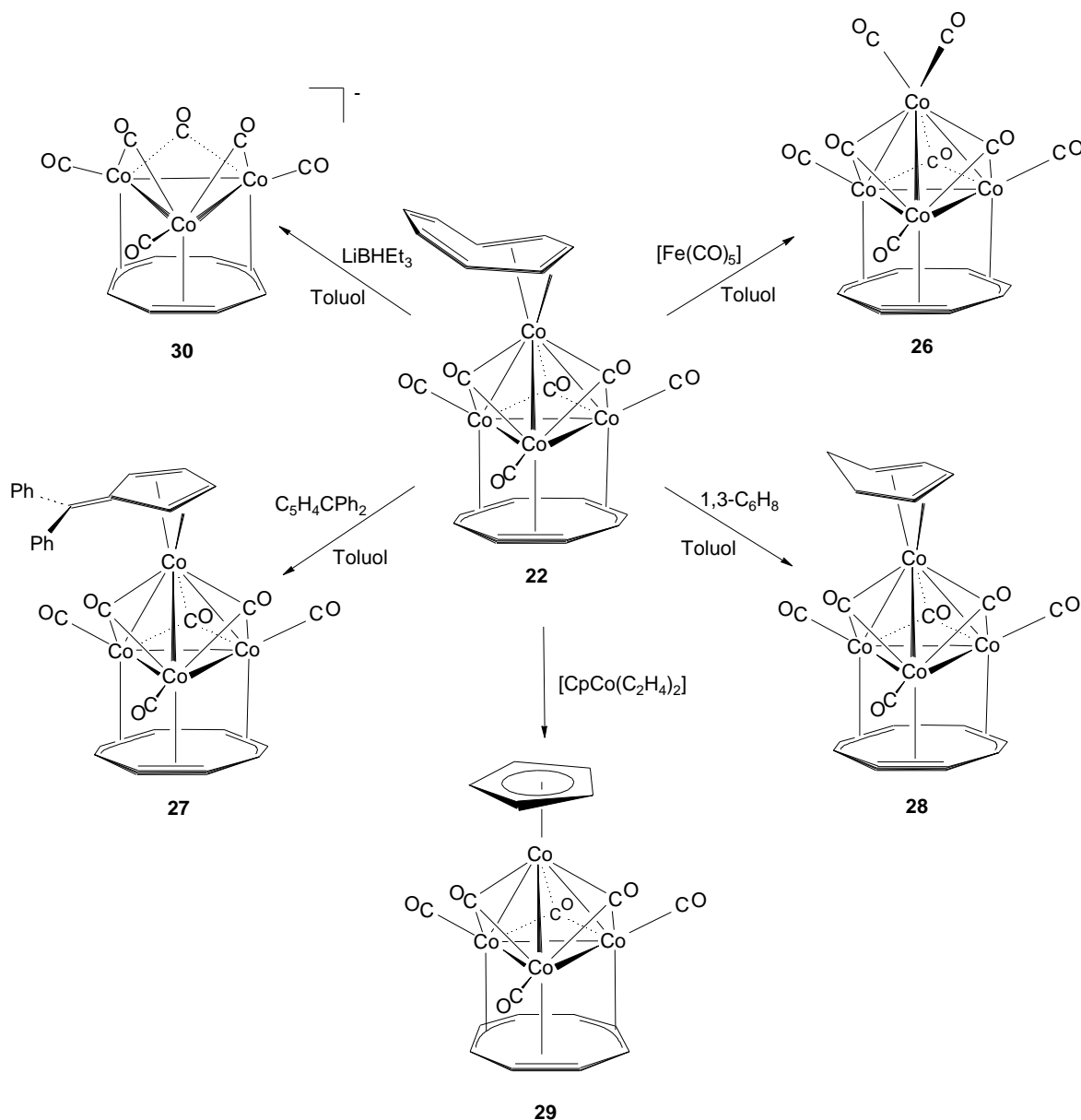


25

Zu entsprechenden Ir_4 -Systemen gibt es bislang noch keine Untersuchungen.

Im Gegensatz zu den weitgehend inerten $(\mu_3\text{-cot})\text{-M}_3$ -Einheiten sind die apicalen C_8H_8 -Liganden substitutionslabil und können leicht gegen andere Liganden ausgetauscht werden.

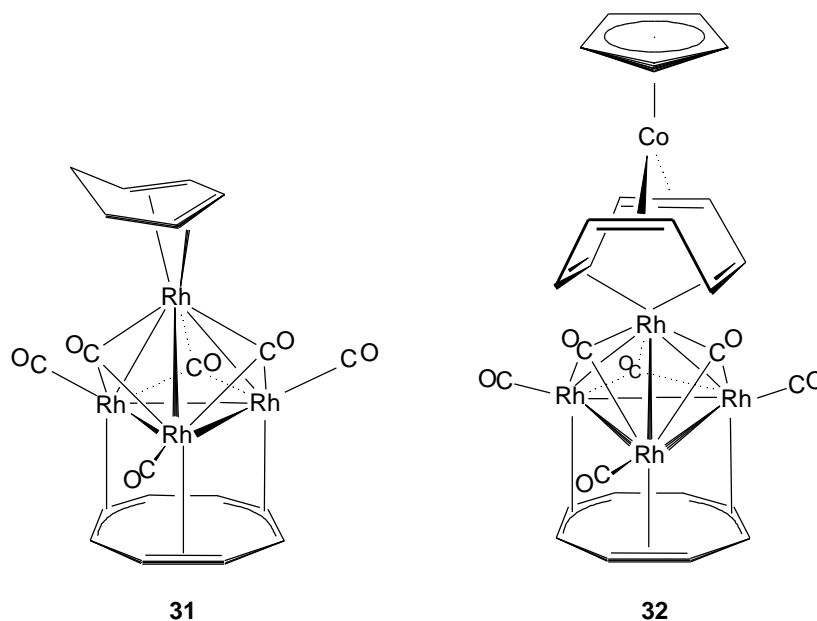
So bildet sich aus **22** mit CO oder $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ der mono-cot-Clusterkomplex $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**26**), welcher nicht direkt aus **21** und cot zugänglich ist. Bei der Umsetzung mit 6,6-Diphenylfulven bzw. 1,3-Cyclohexadien können die Verbindungen $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]$ (**27**) bzw. $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**28**) isoliert werden. Interessanter weise lässt sich das apicale cot in **22** auch durch Umsetzung mit dem Jonas-Reagenz $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ oder mit $[\text{CpNi}(\text{CO})_2]_2$ durch Cyclopentadienyl austauschen. Dabei bildet sich der paramagnetische 61 Valenzelektronenkomplex $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**29**). Schließlich führt die Umsetzung mit dem Reduktionsmittel LiBHEt_3 zum dreikernigen Clusteranion $[\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ (**30**).^{[58],[55]}



Gegenüber Kohlenmonoxid und Dienen zeigt der Clusterkomplex **24** eine ähnliche Reaktivität. So erhält man durch Umsetzung von **24** mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ bzw. 1,3-Cyclohexadien die zu **26** und **28** analogen Koordinationsverbindungen **25** und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**31**).

Da in **24** im Gegensatz zu **22** der apicale Ligand $1,2,5,6\text{-}\eta^4$ koordiniert ist, führt die Umsetzung des Carbonylclusters $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) mit dem Jonas-Reagenz $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ nicht zur Cp-substituierten Verbindung, sondern man erhält unter Addition des 14 Valenzelektronen-Fragmentes $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}]$ an die freien Doppelbindungen des apicalen cot-Liganden die Clusterverbindung $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{CoCp}]$ (**32**). Im mit pseudo-Tripeldeckerkomplexen

vergleichbaren **32** liegt ein 1,2,5,6- η^4 :3,4,7,8- η^4 koordinierter cot-Brückenligand mit wannenförmiger Konformation vor.^[57]



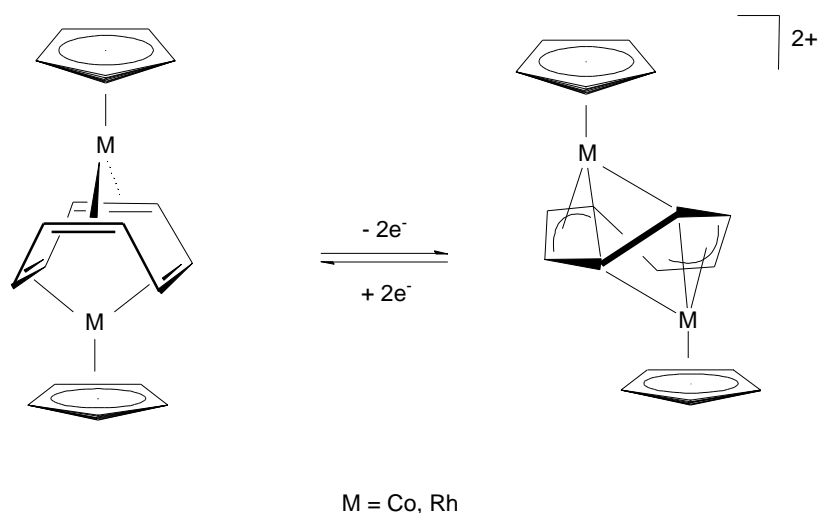
3.2 Redoxchemie von Clusterverbindungen der Cobalttriade mit facialen C_mH_m -Liganden ($m = 7, 8$)

Redoxreaktionen von Clusterkomplexen sind eine der interessantesten Reaktionsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse. Cluster werden oft als Elektronenspeicher oder –schwämme bezeichnet, die Elektronen ohne große Störung ihrer Struktur aufnehmen und wieder abgeben können. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß das Clustergerüst bei der Redoxreaktion verändert wird.^[59] Zum einen besteht die Möglichkeit der Bildung oder Spaltung von Metall-Metall-Bindungen, zum anderen kann es aber auch zur Liganddissoziation oder zur Reaktion an den Liganden kommen.

Für Carbonylcluster mit vielen Akzeptorliganden nicht unerwartet findet bei der Oxidation der Verbindungen $[Co_4(CO)_6(\mu_3-C_mH_m)(L)]$ ($m = 7, 8$; $L = C_7H_9, C_8H_8$) Zersetzung statt. Bei der Reduktion von $[Co_4(CO)_6(\mu_3-C_7H_7)(\eta^5-C_7H_9)]$ (**33**) beobachtet man unter intermolekularer CC-Kopplung an den apicalen Liganden Dimerisierung. Das Produkt $[\{Co_4(CO)_6(\mu_3-C_7H_7)\}_2\{(\mu_2-C_7H_9)\}_2]^{2-}$ (**34**)²⁻ kann durch

Reoxidation über das neutrale **34** wieder zu **33** zurückgeführt werden.^[60] Dieses System nähert sich damit dem Konzept einer „molekularen Batterie“ an, welche Elektronenpaare durch Bindungsbildung und –spaltung speichern und wieder freisetzen kann.^[61] Cyclovoltametrische Untersuchungen, sowie DFT-Rechnungen am System $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**22**) zeigen, daß nach der Reduktion das zusätzliche Elektron zum größten Teil am apicalen $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_8)$ -Fragment lokalisiert ist. Das vierkernige Anion dimerisiert jedoch nicht, sondern wird zum dreikernigen Anion $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ (**30**) abgebaut.

Zwei durch einen π -Liganden verbrückte Metallzentren sind zum intramolekularen Elektronenaustausch befähigt. So sind in den pseudo-Tripeldeckerkomplexen des Typs $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$) die beiden Metallzentren über einen cot-Ring miteinander verknüpft. Wie Geiger et al. zeigen konnten führt die Oxidation dieser Verbindungen zu Konformations- und Haptizitätsänderungen unter drastischer Änderung der Molekülgeometrie. Cyclovoltametrische Untersuchungen legen es nahe, daß die durch den Elektronentransfer herbeigeführte Bewegung der beiden Metallatome über den C_8 -Ring beim Cobalt leichter geht als beim Rhodium.^[62]



Im Rahmen dieser Arbeit sollten folgende Ziele verfolgt werden:

- 1.) Darstellung und Untersuchung von aufgestockten Carbonylclusterkomplexen des Typs $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{ML}_n]$ mit 14 Valenzelektronen-Fragmenten ML_n
- 2.) Darstellung und Untersuchung von Iridiumcarbonylclusterkomplexen mit μ_3 -flächenüberbrückenden C_8H_8 -Liganden.

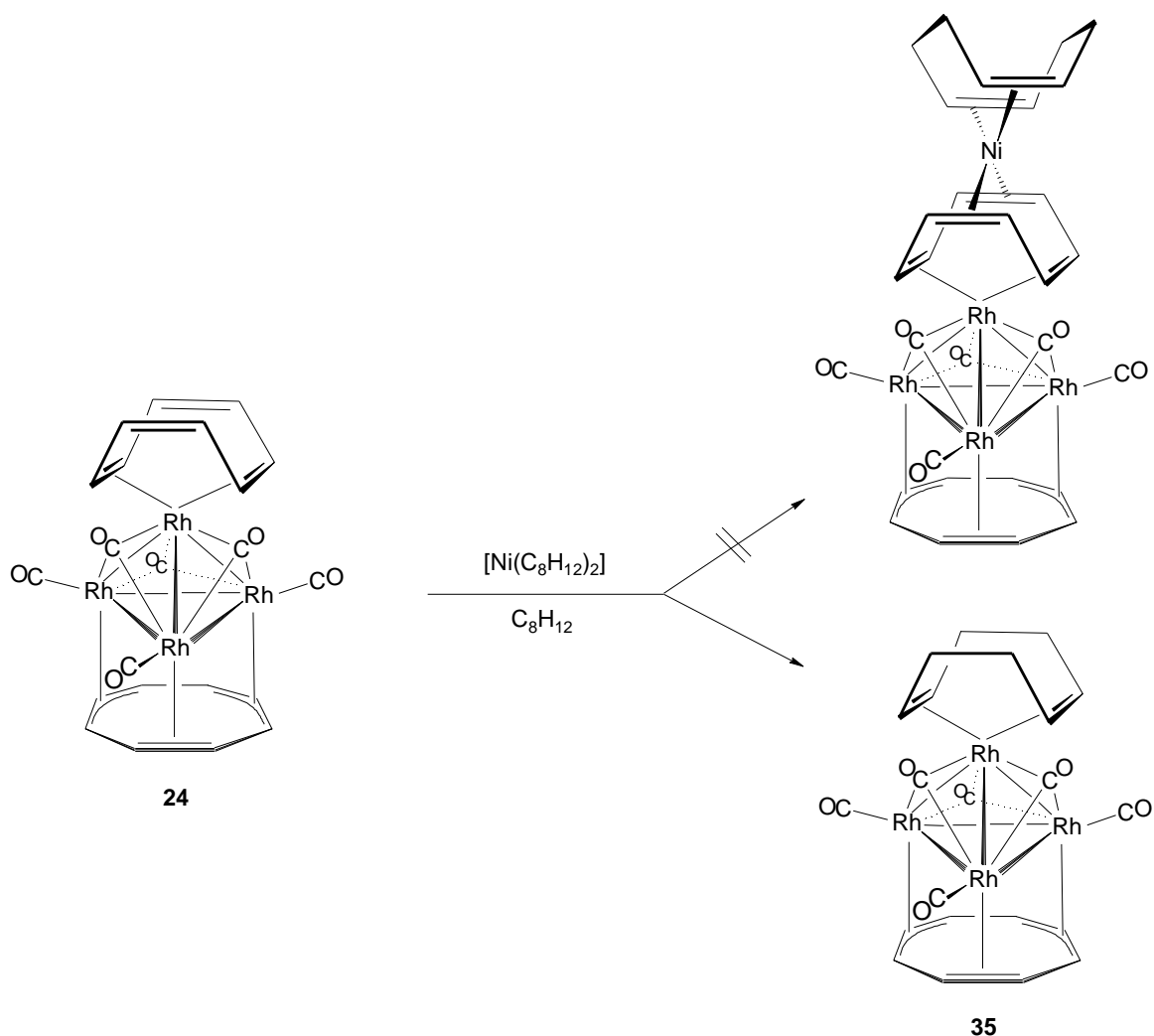
4. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE (II)

4.1 Synthese und Charakterisierung von Rhodiumcarbonylclustern mit facialen C₈H₈-Liganden

4.1.1 Reaktion von **24** mit [Ni(C₈H₁₂)₂]; Darstellung von [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₈H₁₂)] (**35**)

Bis(*cis*-cycloocta-1,5-dien)nickel hat als Ausgangssubstanz für das 14 VE-Übergangsmetallfragment [Ni(C₈H₁₂)] in vielen Reaktionen Verwendung gefunden.^[63] So gelingt z.B. die Synthese von [(η⁴-*Cis*-cycloocta-1,5-dien)-nickel-(η⁶-9,10-dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen)]^[64] oder durch Umsetzung mit 6,6-Diphenylfulven die Darstellung von [(η⁴-C₈H₁₂)Ni(η⁴-C₅H₄CPh₂)]^[65].

Zur Darstellung von [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(μ₂-η⁴:η⁴-C₈H₈)Ni(C₈H₁₂)] wird [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₈H₈)] (**24**) mit [Ni(C₈H₁₂)₂] im Verhältnis 1:1 in siedendem Toluol umgesetzt. Nach Filtration und Waschen mit *n*-Pentan kann eine braun-schwarze Substanz in 58% Ausbeute isoliert werden. Die spektroskopischen Befunde zeigen jedoch, daß es sich nicht um den gewünschten aufgestockten Clusterkomplex, sondern um [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₈H₁₂)] (**35**) handelt. Höchstwahrscheinlich wird aus [Ni(C₈H₁₂)₂] unter den gegebenen Reaktionsbedingungen cod freigesetzt, welches das apicale cot im Cluster verdrängt. In einem Kontrollexperiment, bei dem **24** in direkter Reaktion mit überschüssigem cod in siedendem Toluol umgesetzt wird, kann **35** nach Umkristallisation in Toluol in 69% Ausbeute erhalten werden.



Die Verbindung löst sich in unpolaren Lösungsmitteln praktisch nicht, hingegen in polaren Solventien wie Toluol oder CH_2Cl_2 sehr gut.

a.) Spektroskopische Charakterisierung von **35**

Im FD-Massenspektrum kann man bei $m/z = 792.0$ den Molekülionenpeak detektieren. Die berechnete Isotopenverteilung stimmt gut mit den gefundenen Werten überein.

Im IR-Spektrum beobachtet man bei 2028 , 2006 und 1993 cm^{-1} Banden für terminale CO-Liganden. Bei deutlich tieferen Wellenzahlen (1766 und 1741 cm^{-1}) treten Schwingungen für faciale Carbonyle auf. Das IR-Spektrum unterscheiden sich im ν_{CO} -Bereich nur unwesentlich von dem des Bis-cot-Clusterkomplexes **24**. Dies deutet

darufhin, daß sowohl Edukt als auch Produkt ein sehr ähnliches $[\text{Rh}_4(\text{CO})_3(\mu_3\text{-CO})_3]$ -Gerüst aufweisen.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 31) wird für den facialen C_8H_8 -Liganden nur ein Signal detektiert. Dies ist typisch für facial koordiniertes cot und deutet auf eine hochdynamische Struktur in Lösung hin.^[53] Auffallend ist die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung dieser Resonanz vom verwendeten Lösungsmittel. In C_6D_6 erscheint das Signal um 0.7 ppm bei höherem Feld als in CDCl_3 . Die übrigen Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum sind mit denen eines apical 1,2,5,6- η^4 koordinierten Cyclooctadien-Liganden im Einklang. Die CH-Protonen dieses Liganden ergeben ein Singulett bei $\delta = 5.16$ (CDCl_3), für die CH_2 -Protonen werden Resonanzen im Bereich von 2.73 – 2.52 beobachtet. Die Signallagen sind vergleichbar denen in $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ mit $\delta = 5.17$ (m, CH) und $\delta = 2.51$ (m, CH_2).^[66] Gegenüber $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ ($\delta = 3.15$ (m, CH) und $\delta = 2.27$ (m, CH_2)) sind die Signale allerdings teilweise deutlich tieffeldverschoben.^[67]

Tabelle 31 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (**35**)

δ^a	δ^b	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
5.16	5.34	s	4H	$\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$, CH
4.92	4.28	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
2.73 – 2.52	2.47 – 2.00	m	8H	$\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$, CH_2

^ain CDCl_3 , ^bin C_6D_6

Die ^{13}C -NMR-Resonanz des facialen C_8H_8 -Liganden (Tabelle 32) liegt im Bereich von $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**22**) ($\delta = 70.2$, CD_2Cl_2) bzw. $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) ($\delta = 71.2$, CDCl_3) bei $\delta = 70.9$ und erscheint als Quartett mit einer Rhodium-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten von 1 Hz. Dies zeigt, daß im Mittel alle 8 C-Atome mit allen 3 basalen Rh-Atomen koppeln und daß während des dynamischen Prozesses der Rotation des cot über die koordinierte Fläche immer Rh-C-Bindungen vorliegen. Die CH-Kohlenstoffatome des apicalen Liganden findet man bei 91.7 ppm ($^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 10$ Hz) als Dublett, die CH_2 -Kohlenstoffatome erscheinen bei 32.1 als Singulett. Die Resonanz der flächenüberbrückenden CO-Gruppen sind als Multipllett bei $\delta = 228.0$ zu sehen. Die terminalen Carbonylliganden erscheinen als Dublett bei 186.9 ppm ($^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 93$ Hz) und damit im Bereich

wie auch in $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**23**, $\delta = 183.4$ mit $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 75 \text{ Hz}$).^[68] Aus dem Kopplungsmuster kann man ausschließen, daß die Carbonylgruppen zwischen der μ_3 - und η^1 -Koordination hin und herwechseln. Zudem ist erkennbar, daß die η^1 -Carbonyle immer an ihrem Platz bleiben.

Tabelle 32: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (**35**) in C_6D_6

δ	Multiplizität	DEPT 135°	Zuordnung
228.0	m		$\mu_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{O}$
186.9	d, $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 93 \text{ Hz}$		$\underline{\text{C}}\text{O}$
91.7	d, $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 10 \text{ Hz}$	+	$\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$, $\underline{\text{C}}\text{H}$
70.9	q, $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 1 \text{ Hz}$	+	$\mu_3\text{-}\underline{\text{C}}_8\text{H}_8$
32.1	s	-	$\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$

b.) Röntgenstrukturanalyse von **35**

Für eine Röntgenstruktur geeignete Kristalle von **35** konnten durch Umkristallisieren aus Toluol bei 2°C erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 9 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 33 zusammengefaßt.

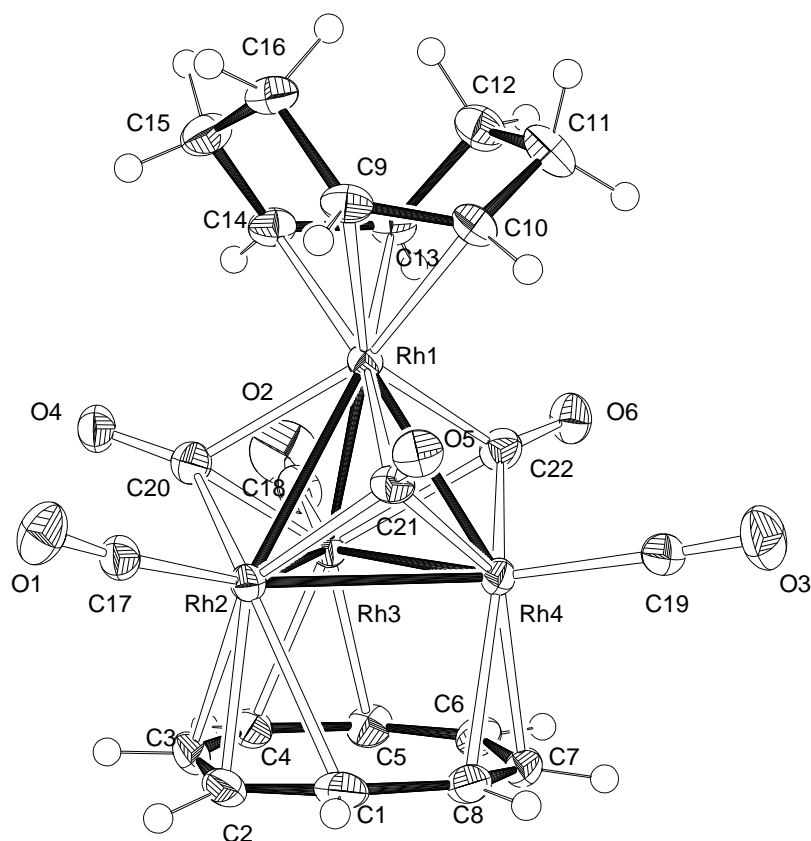


Abbildung 9 : Molekülstruktur von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (**35**)

Der Cluster **35** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem fehlgeordneten Molekül Toluol in der asymmetrischen Einheit. Das Clustergerüst ist annäherungsweise tetraedrisch, wobei die Rh_3 -Basis von einem $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$ -Liganden überbrückt wird. Das apicale Rhodiumatom trägt endständig den $1,2,5,6\text{-}\eta^4$ koordinierten Cyclooctadienliganden. Die Verbindung wird durch drei terminale und drei flächenüberbrückende Carbonylliganden vervollständigt. Strukturelle Einzelheiten werden in Kapitel 4.1.4 diskutiert.

Tabelle 33 : Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **35**
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Rh1 – Rh2	2.866(1)	C – C (μ_3 -C ₈ H ₈)	1.40(5) – 1.43(5)
Rh1 – Rh3	2.652(1)	Rh1 – C20	2.275(3)
Rh1 – Rh4	2.778(1)	Rh2 – C20	2.053(3)
Rh2 – Rh3	2.722(1)	Rh3 – C20	2.113(3)
Rh2 – Rh4	2.866(1)	Rh1 – C21	2.268(3)
Rh3 – Rh4	2.743(1)	Rh2 – C21	2.034(3)
Rh – Rh(Mittel) ^a	2.771(84)	Rh4 – C21	2.076(3)
Rh1 – C9	2.223(3)	Rh1 – C22	2.113(3)
Rh1 – C10	2.192(3)	Rh3 – C22	2.302(3)
Rh1 – C13	2.187(3)	Rh4 – C22	2.049(3)
Rh1 – C14	2.193(3)	Rh – C(O) _{term} (Mittel) ^a	1.901(4)
Rh2 – C1	2.436(3)	C9 – C16	1.513(4)
Rh2 – C2	2.209(3)	C9 – C10	1.398(5)
Rh2 – C3	2.510(3)	C10 – C11	1.512(5)
Rh3 – C4	2.249(3)	C11 – C12	1.510(5)
Rh3 – C5	2.199(3)	C12 – C13	1.516(5)
Rh4 – C7	2.218(3)	C13 – C14	1.401(5)
Rh4 – C8	2.301(3)	C14 – C15	1.498(5)
Rh4 – C6	2.689(?)	C15 – C16	1.504(5)
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
C1 – C2 – C3	133.6(3)	C7 – C8 – C1	134.3(3)
C2 – C3 – C4	136.6(3)	C8 – C1 – C2	134.9(3)
C3 – C4 – C5	134.1(3)	C12 – C13 – C14 – C15 ^b	2.5
C4 – C5 – C6	133.8(3)	C14 – C15 – C16 – C9 ^b	33.5
C5 – C6 – C7	136.6(3)	C16 – C9 – C10 – C11 ^b	3.5
C6 – C7 – C8	134.3(3)	C10 – C11 – C12 – C13 ^b	31.6

^aBei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung σ des Mittelwertes angegeben,

^bTorsionswinkel

4.1.2 Darstellung von [Rh₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(μ_2 - η^4 : η^4 -C₈H₈)M(η^5 -C₅R₅)] (M = Co, R = Me (**36**); M = Rh, R = H (**37**); M = Ir, R = H (**38**))

R. Merkel konnte [Rh₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(μ_2 - η^4 : η^4 -C₈H₈)Co(η^5 -C₅H₅)] (**32**) durch thermische Reaktion von [Rh₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(η^4 -C₈H₈)] (**24**) und [(C₅H₅)Co(C₂H₄)₂] bei 40°C erhalten. Die Ethenliganden in [(C₅Me₅)Co(C₂H₄)₂] (**39**) können bei etwas höheren Temperaturen durch eine Reihe von anderen Liganden in guten Ausbeuten

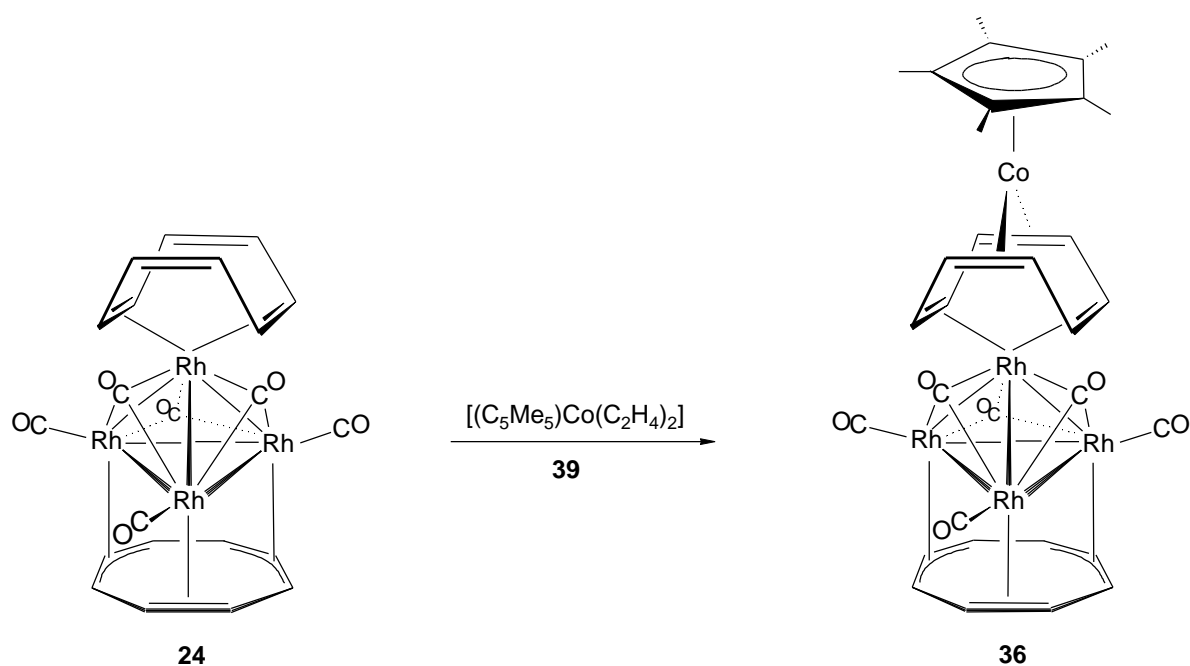
ebenfalls noch ausgetauscht werden. Setzt man **39** z.B. mit C_8H_8 um so erhält man den entsprechenden Cyclooctatetraenkomplex $[(C_5Me_5)Co(\eta^4-C_8H_8)]$.^[69]

Im Gegensatz zur analogen Cobaltverbindung sind $[(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2]$ und $[(C_5H_5)Ir(C_2H_4)_2]$ thermisch weitgehend inert. Unter UV-Bestrahlung spalten die Komplexe jedoch leicht zunächst einen Ethenliganden ab.^[70] Da die Rhodiumcarbonylcluster intensiv gefärbt und wegen der eigenen CO-Liganden selbst photoaktiv sind, ist eine photochemische Umsetzung mit $[(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2]$ bzw. $[(C_5H_5)Ir(C_2H_4)_2]$ aber weniger gut geeignet.

In Komplexen des Typs $[MCl(Olefin)_2]_2$ sind die Ethenliganden jedoch substitutionslabiler und können thermisch leichter ausgetauscht werden. Die Chlorobrücken in diesen Zweikernkomplexen können zudem durch z.B. NaCp gespalten werden, so daß daraus Verbindungen des Typs $[(Olefin)_2M(Cp)]$ zugänglich sind. Geeignete Edukte sind $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$ (**40**) und $[IrCl(C_8H_{14})_2]_2$ (**41**) (C_8H_{14} = Cycloocten). Letzteres reagiert mit Alkenen schon bei Raumtemperatur. So kann z.B. aus **40** durch Umsetzung mit $[(C_5H_5)Rh(C_8H_8)]$ und NaCp der Tripeldecker $[(C_5H_5)_2Rh_2(C_8H_8)]$ bzw. durch Reaktion von **41** mit 1,5-Cyclooctadien die Komplexverbindung $[IrCl(C_8H_{12})_2]_2$ erhalten werden.^{[71],[72]}

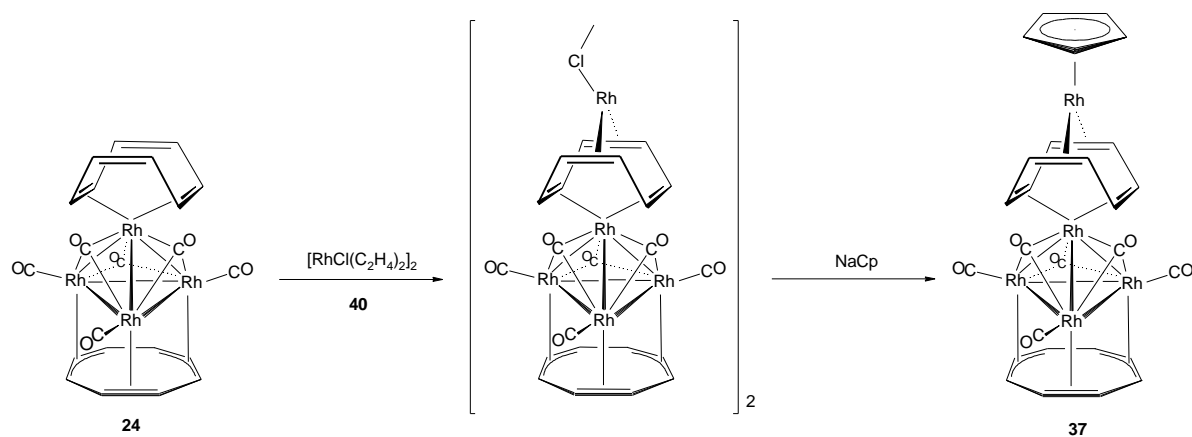
- Umsetzung von $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (**24**) mit $[(C_5Me_5)Co(C_2H_4)_2]$ (**39**)

$[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (**24**) und $[(C_5Me_5)Co(C_2H_4)_2]$ (**39**) werden in Toluol 30 min unter Rückfluß gerührt. Nach Filtration von wenig Ungelöstem wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird mit *n*-Pentan gewaschen und man erhält $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\mu_2-\eta^4:\eta^4-C_8H_8)Co(\eta^5-C_5Me_5)]$ (**36**) in 84% Ausbeute als schwarzes Pulver.



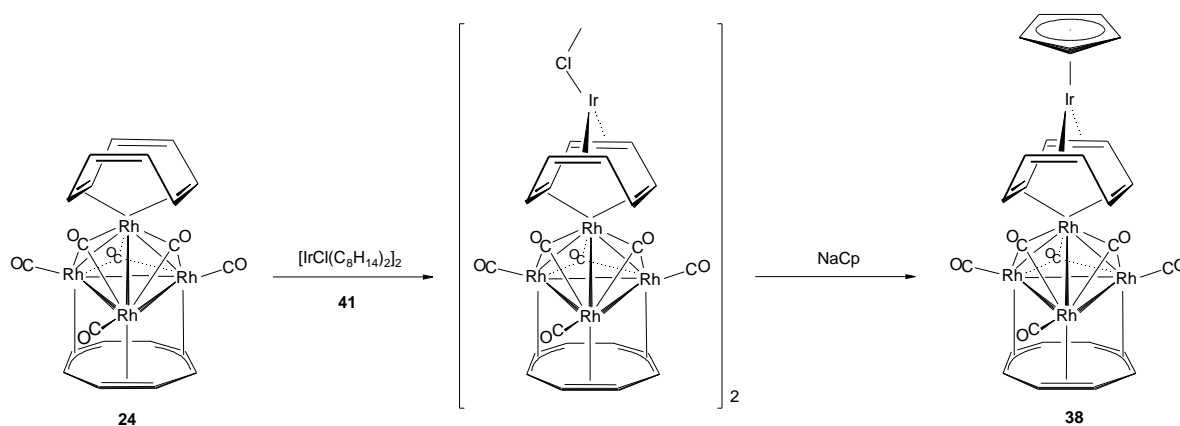
- Umsetzung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (**40**) und NaCp

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) wird mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (**40**) in siedendem Toluol zur Reaktion gebracht. Man erhält einen schwarzen unlöslichen Niederschlag, bei dem es sich wahrscheinlich um das dimere Zwischenprodukt $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{RhCl}]_2$ handelt. Nach Zugabe von NaCp und Rühren bei Raumtemperatur wird von weiterhin Ungelöstem abfiltriert und die isolierte Substanz mit *n*-Pentan gewaschen. Man erhält $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**37**) als schwarzes Pulver in 45% Ausbeute.



- Umsetzung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) mit $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (**41**) und NaCp

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) und $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (**41**) werden in Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Das unlösliche Zwischenprodukt wird nicht isoliert und gleich mit NaCp umgesetzt. Nach 2 h filtriert man von Ungelöstem ab und erhält $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**38**) nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Al_2O_3 (5% H_2O) in 35% Ausbeute als schwarzer Feststoff.



a.) Spektroskopische Charakterisierung von **36**, **37**, **38**

In den FD-Massenspektren findet man die Molekülionenpeaks bei $m/z = 981.8$ (**36**), $m/z = 955.4$ (**37**) und $m/z = 1045.9$ (**38**) und. Die Isotopenmuster der Verbindungen stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

Die IR-Spektren (Tabelle 34) von **36**, **37** und **38** sind denen von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{CoCp}]$ (**32**) sehr ähnlich. Die Lagen der Banden weichen nur unwesentlich voneinander ab.

Tabelle 34 : Vergleich der IR-Daten (ν_{CO} , cm^{-1}) von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**32**), $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ (**36**), $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**37**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**38**) in Toluol

Verbindung	terminale Carbonyle	faciale Carbonyle
32	2035 (sh), 2014 (vs), 1998 (vs)	1776 (s), 1745 (s)
36	2002 (s), 1985 (s)	1748 (br)
37	2024 (sh), 2006 (s), 1985 (s)	1767 (s), 1742 (s)
38	2010 (s), 1990 (s)	1754 (br)

In den ^1H -NMR-Spektren von **36**, **37** und **38** (Tabellen 35 und 36) ist für den facialen C_8H_8 -Liganden ein scharfes Signal zu beobachten. Die Verschiebung dieser Resonanz ist bei **37**, **38** ($\delta = 4.86$) und **36** ($\delta = 4.83$) sehr ähnlich und damit kaum durch das unterschiedliche apicale Metallfragment beeinflusst. Die Signale sind gegenüber der entsprechenden Protonenresonanz in $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**32**) leicht tieffeldverschoben ($\delta = 4.71$). Auch in diesen Verbindungen zeigt sich die Signallage des facialen cyclischen Polyens vom Lösungsmittel abhängig. In C_6D_6 ist sie im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen in CDCl_3 in **36**, **37** und **38** um durchschnittlich 0.6 ppm hochfeldverschoben.

Für den apicalen cot-Ring können jeweils 2 Signale detektiert werden. Die Zuordnung kann durch Vergleich mit **24** und **32**, sowie durch Vergleich der Spektren untereinander eindeutig vorgenommen werden. Die Signale der an das apicale Rhodiumatom koordinierten CH-Gruppen des $\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-cot}$ -Liganden sind alle bei ähnlichem Feld zu detektieren, wobei die Resonanz für **38** (5.79 ppm) leicht tieffeldverschoben gegenüber **37** (5.66 ppm) und **36** (5.68 ppm) ist. In allen drei Verbindungen beobachtet man einen leichten Tieffeldshift der Resonanz gegenüber **24** ($\delta = 5.23$). Vergleicht man die Lage der Signale mit den entsprechenden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ Komplexen [$\text{M} = \text{Rh}$; $\delta = 5.53^{[73]}$] und $\text{M} = \text{Ir}$; $\delta = 5.73^{[74]}$], so fällt auf, daß die Koordination eines Metallatoms an die vorher freien Doppelbindungen praktisch keinen Einfluß auf die Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum ausübt, während hingegen die Wasserstoffatome der unkoordinierten CH-Gruppen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ Komplexen bei höheren Feldern zu beobachten sind.

$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ bei deutlich höherem Feld (2.59 ppm) erscheinen (Abbildung 10).^[75]

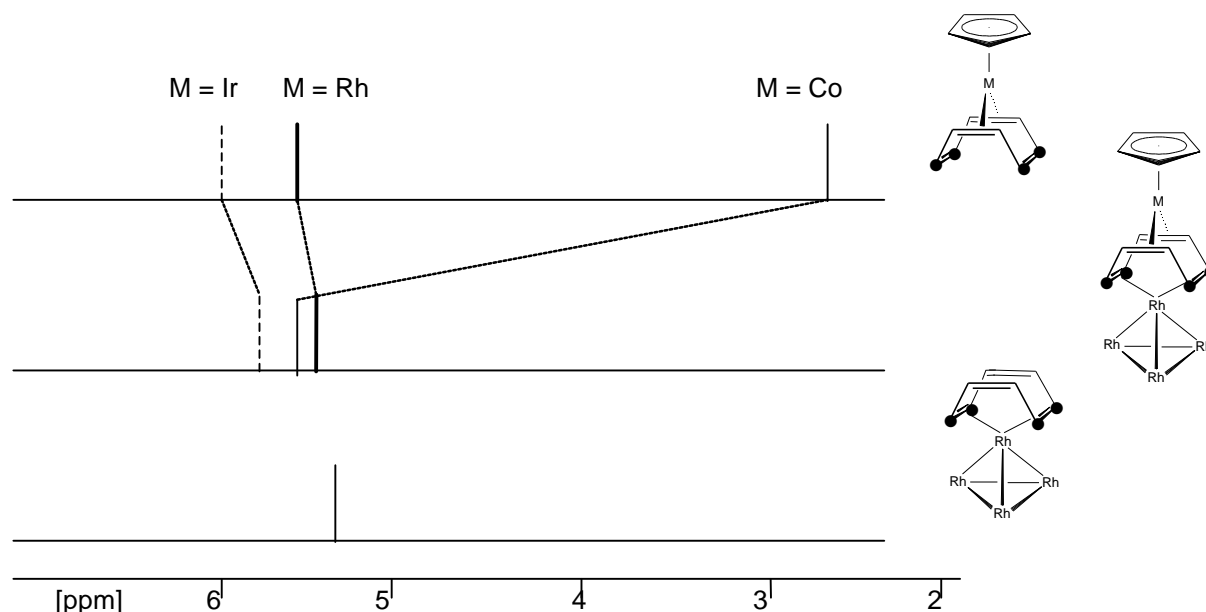


Abbildung 10 : Korrelation der ^1H -NMR-Signale der C_8H_8 -Liganden in $[\text{CpM}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (oben), **36** (–), **37** (–) und **38** (–) (Mitte) und **24** (unten). Dargestellt ist jeweils 1 Signalsatz der koordinierten bzw. unkoordinierten CH-Protonen (•).

In **37** ist das Signal der an das CpM -Fragment gebundenen CH-Gruppen des C_8H_8 -Liganden bei $\delta = 4.95$, in **38** bei $\delta = 5.24$ zu detektieren. Es erscheint hochfeldverschoben gegenüber dem Signal im unkoordinierten $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) [$\delta = 6.11$]. Die Resonanz der Cobalt gebundenen CH-Gruppen in **36** erscheint bei noch deutlich höherem Feld von 3.48 ppm. Während die Signale der an das CpM -Fragment gebundenen Wasserstoffatome in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ ($\delta = 4.06$) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ ($\delta = 4.23$) bei höherem Feld zu detektieren sind, liegt die Resonanz in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ ($\delta = 5.59$) stark tieffeldverschoben vor. Anscheinend übt der koordinierte Cluster auf diese Wasserstoffatome in **36** einen wesentlich größeren Einfluß aus, als in den beiden Verbindungen **37** und **38**. Das Signal liegt zudem tieffeldverschoben gegenüber $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**32**) ($\delta = 4.31$)^[57], was durch die größere Elektronendichte von Cp^* gegenüber Cp zu erklären ist (Abbildung 11).

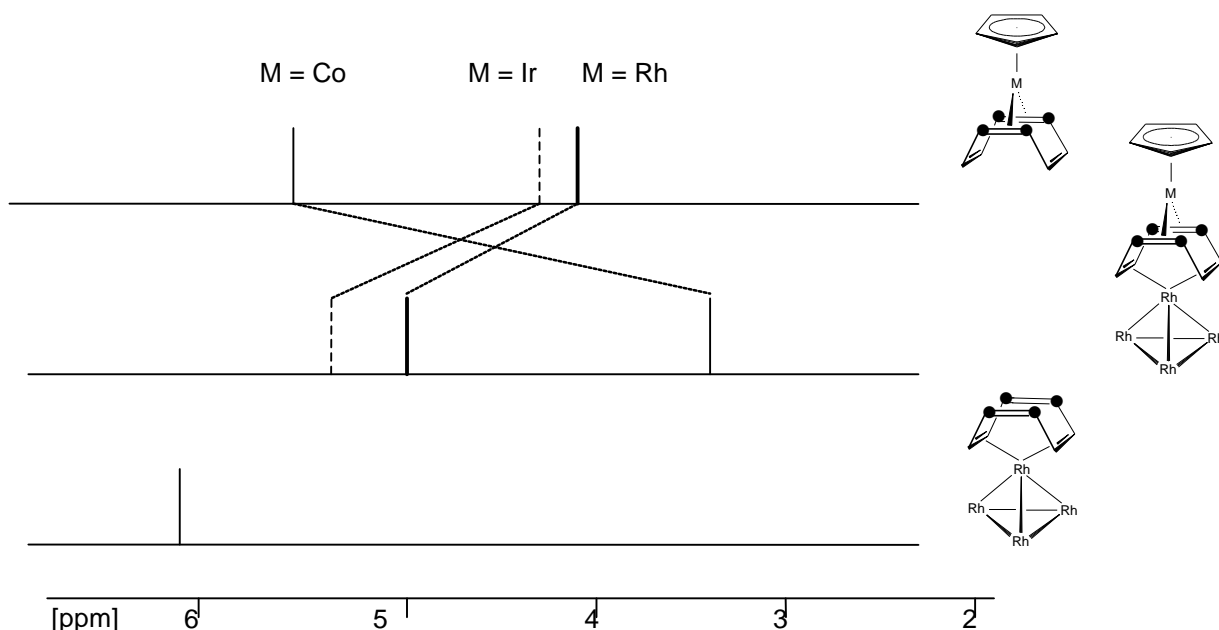


Abbildung 11 : Korrelation der ^1H -NMR-Signale der C_8H_8 -Liganden in $[\text{CpM}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (oben), **36** (–), **37** (–) und **38** (–) (Mitte) und **24** (unten). Dargestellt ist jeweils 1 Signalsatz der koordinierten bzw. unkoordinierten CH-Protonen (•).

Bei $\delta = 5.19$ (**37**) und $\delta = 5.29$ (**38**) ist das Resonanzsignal des Cp-Liganden zu erkennen, das Signal für die Methylgruppen des Cp^* -Liganden in **36** findet man bei $\delta = 1.55$. Die Werte liegen damit im üblichen Bereich.^{[73],[74],[75]}

Tabelle 35 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**37**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**38**)

δ (37)		δ (38)		Multiplizität	Intensität	Zuordnung
CDCl_3	C_6D_6	CDCl_3	C_6D_6			
5.66	6.05	5.79	6.25	s	4H	$\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8\text{-RhCH}$
5.19	4.62	5.29	5.03	s	5H	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$
4.95	4.64	5.24	4.49	s	4H	$\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8\text{-MCH}^a$
4.86	4.23	4.86	4.25	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$

^aM = Rh bzw. Ir

Tabelle 36 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)]$ (**36**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**32**)

δ (36)		δ (32) ^a	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
CDCl_3	C_6D_6				
5.68	6.11	5.58	s	4H	$\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8\text{-RhCH}$
4.83	4.28	4.71	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
-	-	4.62	s	5H	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$
3.48	3.24	4.31	s	4H	$\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8\text{-CoCH}$
1.55	1.17	-	s	15H	$\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$

^ain CDCl_3

In den ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 37) beobachtet man das Signal des facialen C_8H_8 -Liganden bei $\delta = 70.6$ (**36**), 70.9 (**37**) und 70.8 (**38**). Es liegt im üblichen Bereich verwandter Verbindungen dieses Typs.

Für den apicalen Ring findet man zwei Signale. Aufgrund der Rh-C-Kopplung und durch Vergleich der Verbindungen untereinander können die Signale bei 102.6 ppm (**36**), 100.3 ppm (**37**) und 101.8 ppm (**38**) den an das apicale Rhodiumatom gebundenen olefinischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die Rh-C-Kopplungskonstanten liegen im Bereich von 8 Hz und sind mit der in **32** (8 Hz)^[57] identisch.

Die Signale der an das CpM-Fragment koordinierten CH-Gruppen in **37** ($\delta = 71.7$, $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 12.5$ Hz) sind im Vergleich zu den unkoordinierten Methinkohlenstoffatomen in $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) ($\delta = 135.0$) stark hochfeldverschoben. Sie liegen bei ähnlichem Feld wie im Zweikernkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\mu_2\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ($\delta = 72.0$).^[76] In **38** beobachtet man das entsprechende Signal bei 55.6 ppm. Daß dieser starken Hochfeldshift für Ir-Verbindungen gängig ist, zeigt sich z.B. auch in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ mit $\delta = 45.5$.^[77] Die unterschiedlichen Eigenschaften von Cp und Cp^{*} machen sich in der Verschiebung der CH-Gruppen in **36** deutlich, indem die Resonanz ($\delta = 80.9$) bei tieferem Feld gegenüber **32** ($\delta = 72.8$) zu detektieren ist. Die Signale von Cp bzw. Cp^{*} für **37** mit $\delta = 87.5$ ($^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 3.7$ Hz) (zum Vergleich: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\mu_2\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ $\delta = 86.6$ ($^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 3.5$ Hz)^[76], **38** $\delta = 85.5$ (zum Vergleich: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(1,5\text{-(C}_8\text{H}_{12}))]$ $\delta = 81.6$)^[77] und **36** mit $\delta = 92.9$ (zum Vergleich: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(1,5\text{-(C}_8\text{H}_{12}))]$ $\delta = 91.6$)^[78] liegen in den üblichen Bereichen.

Tabelle 37 : ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**37**), $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**38**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ (**36**) in CDCl_3

δ (37) ^a [Multiplizität, Hz]	δ (38) ^a [Multiplizität, Hz]	δ (36) ^a [Multiplizität, Hz]	Zuordnung
100.3 [d] [$^1\text{J}(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 8.0$]	101.8 [d] [$^1\text{J}(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 8.1$]	102.6 [d] [$^1\text{J}(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 8.3$]	$\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8\text{-Rh}\underline{\text{C}}\text{H}$
87.5 [d] [$^1\text{J}(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 3.7$]	83.3 [s]	92.9 [s] ^b	$\eta^5\text{-}\underline{\text{C}}_5\text{R}_5^c$
71.7 [d] [$^1\text{J}(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 12.5$]	55.6 [s]	80.9 [s]	$\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8\text{-M}\underline{\text{C}}\text{H}^d$
70.9 [s]	70.8 [s]	70.6 [s]	$\mu_3\text{-}\underline{\text{C}}_8\text{H}_8$
-	-	8.9 [s]	$\eta^5\text{-C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$

^aCO nicht detektiert, ^bzugeordnet durch DEPT 135°, ^cR = H, Me, ^dM = Rh, Ir, Co

Insgesamt ist eine zunehmende Hochfeldverschiebung der an das Cp-Metallfragment gebundenen CH-Kohlenstoffatome des verbrückenden Cyclooctatetraens in der Reihe **32** - **37** - **38** zu beobachten.

b.) Röntgenstrukturanalyse von **37** und **38**

Aus einer gesättigten Lösung von **37** bzw. von **38** in Benzol konnten bei Raumtemperatur für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 12 und 14 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 38 - 40 zusammengefaßt.

37 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, während **38** in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ kristallisiert. Die Elementarzelle von **37** enthält zwei unabhängige Moleküle (A und B), sowie ein Molekül Benzol. A und B unterscheiden sich nur geringfügig voneinander (Abbildung 13). Die Clusterverbindungen **37** und **38** bestehen aus einer näherungsweise tetraedrischen Rh_4 -Einheit, wobei eine Rh_3 -Fläche von einem $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$ -Liganden überbrückt wird.

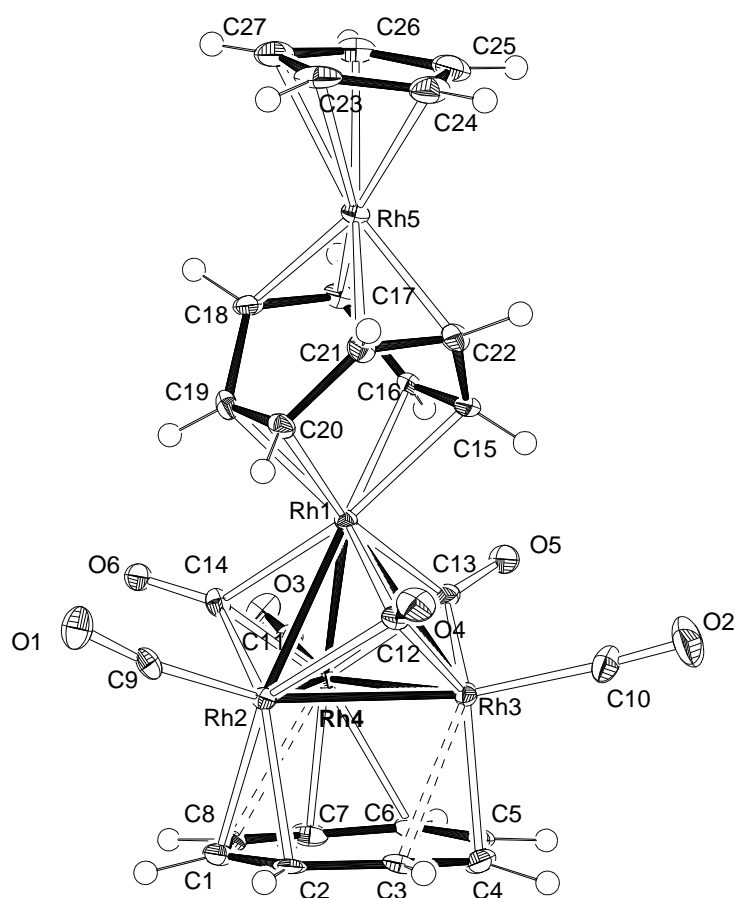


Abbildung 12 : Molekülstruktur von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**37**)

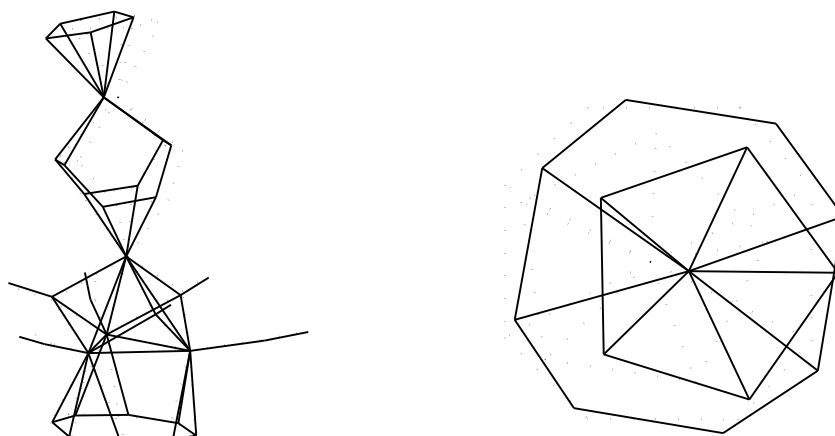


Abbildung 13 : Überlagerung der Molekülstrukturen von **37A** (–) und **37B** (–); rechts nur $[\text{CpRhcot}]$ -Einheit von oben

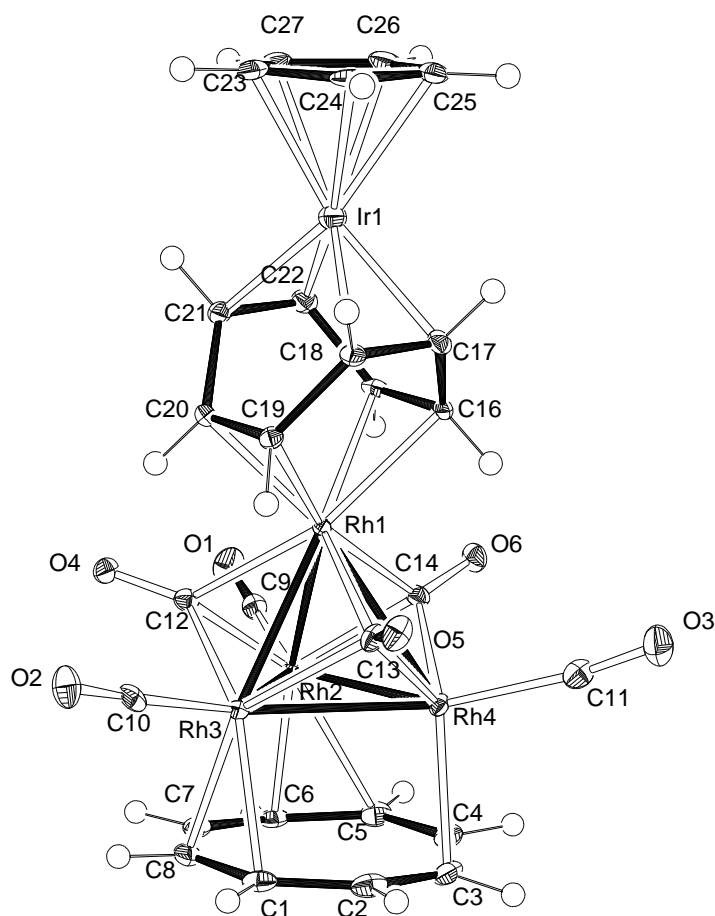


Abbildung 14 : Molekülstruktur von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**38**)

Das apicale Rhodiumatom trägt ein zweites 1,2,5,6- η^4 koordiniertes Cyclooctatetraen. An dieses ist in anti-Position ein CpRh-Fragment (**37**), bzw. ein CplIr-Fragment (**38**) 3,4,7,8- η^4 gebunden. Die Ligandensphäre wird durch drei terminale und drei flächenüberbrückende Carbonylliganden vervollständigt.

Strukturelle Einzelheiten werden in Kapitel 4.1.4 diskutiert.

Tabelle 38 : Ausgewählte Bindungslängen von **37** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Molekül A		Molekül B	
Bindungen	Abstand [?]	Bindungen	Abstand [?]
Rh1 – Rh2	2.662(8)	Rh6 – Rh7	2.651(8)
Rh1 – Rh3	2.797(8)	Rh6 – Rh8	2.805(8)
Rh1 – Rh4	2.892(9)	Rh6 – Rh9	2.836(9)
Rh2 – Rh3	2.726(8)	Rh7 – Rh8	2.717(8)
Rh2 – Rh4	2.741(8)	Rh7 – Rh9	2.749(8)
Rh3 – Rh4	2.754(8)	Rh8 – Rh9	2.750(8)
Rh2 – C1	2.251(6)	Rh7 – C28	2.220(6)
Rh2 – C2	2.219(6)	Rh7 – C29	2.237(6)
Rh3 – C3	2.571(6)	Rh8 – C30	2.468(6)
Rh3 – C4	2.200(6)	Rh8 – C31	2.198(6)
Rh3 – C5	2.350(6)	Rh8 – C32	2.405(6)
Rh4 – C6	2.397(6)	Rh9 – C33	2.344(6)
Rh4 – C7	2.219(6)	Rh9 – C34	2.237(6)
Rh4 – C8	2.591(6)	Rh9 – C35	2.700
Rh1 – C15	2.204(6)	Rh6 – C42	2.208(6)
Rh1 – C16	2.248(6)	Rh6 – C43	2.213(6)
Rh1 – C19	2.231(6)	Rh6 – C46	2.202(6)
Rh1 – C20	2.196(5)	Rh6 – C47	2.202(6)
Rh5 – C17	2.118(5)	Rh10 – C44	2.129(6)
Rh5 – C18	2.152(6)	Rh10 – C45	2.125(6)
Rh5 – C21	2.121(6)	Rh10 – C48	2.127(6)
Rh5 – C22	2.107(6)	Rh10 – C49	2.119(7)
Rh _{api} – C(CO) _v (Mittel) ^a	2.228(60)	Rh _{api} – C(CO) _v (Mittel) ^a	2.226(64)
Rh _{bas} – C(CO) _v (Mittel) ^a	2.098(67)	Rh _{bas} – C(CO) _v (Mittel) ^a	2.102(82)
Rh _{bas} – C(CO) _t (Mittel) ^a	1.913(25)	Rh _{bas} – C(CO) _t (Mittel) ^a	1.907(13)
C15 – C22	1.507(8)	C42 – C49	1.511(9)
C15 – C16	1.387(8)	C42 – C43	1.394(9)
C16 – C17	1.516(8)	C43 – C44	1.496(9)
C17 – C18	1.407(8)	C44 – C45	1.395(9)
C18 – C19	1.518(8)	C45 – C46	1.500(9)
C19 – C20	1.381(8)	C46 – C47	1.377(9)
C20 – C21	1.491(8)	C47 – C48	1.508(8)
C21 – C22	1.429(8)	C48 – C49	1.400(9)
Rh5 – Cp ^b	1.900	Rh10 – Cp ^b	1.897

^aBei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung σ des Mittelwertes angegeben, ^bAbstand zur besten Ebene durch den Cp-Ring, _v = verbrückt, _t = terminal

Tabelle 39 : Ausgewählte Bindungswinkel von **37** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Molekül A		Molekül B	
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
Rh1 – C12 – O4	134.3(4)	Rh6 – C39 – O10	133.9(5)
Rh2 – C12 – O4	129.5(5)	Rh7 – C39 – O10	130.3(5)
Rh3 – C12 – O4	134.1(5)	Rh8 – C39 – O10	133.2(5)
Rh1 – C13 – O5	128.3(4)	Rh6 – C40 – O11	129.1(5)
Rh3 – C13 – O5	130.4(5)	Rh8 – C40 – O11	131.4(5)
Rh4 – C13 – O5	132.2(5)	Rh9 – C40 – O11	132.1(5)
Rh1 – C14 – O6	131.7(4)	Rh6 – C41 – O12	134.5(5)
Rh2 – C14 – O6	129.3(4)	Rh7 – C41 – O12	127.5(5)
Rh4 – C14 – O6	133.3(4)	Rh9 – C41 – O12	134.1(5)
C15 – C16 – C17	118.0(5)	C42 – C43 – C44	117.7(6)
C18 – C19 – C20	117.3(5)	C45 – C46 – C47	118.0(6)
C19 – C20 – C21	119.4(5)	C46 – C47 – C48	118.6(5)
C22 – C15 – C16	117.1(5)	C49 – C42 – C43	118.0(6)

Tabelle 40 : Ausgewählte Bindungslängen von **38** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Rh1 – Rh2	2.839(5)	Rh1 – C20	2.205(5)
Rh1 – Rh3	2.671(5)	Ir1 – C17	2.123(5)
Rh1 – Rh4	2.806(6)	Ir1 – C18	2.136(5)
Rh2 – Rh3	2.722(5)	Ir1 – C21	2.116(5)
Rh2 – Rh4	2.766(6)	Ir1 – C22	2.117(6)
Rh3 – Rh4	2.724(6)	Rh _{api} – C(CO) _v (Mittel) ^a	2.219(66)
Rh2 – C5	2.410(6)	Rh _{bas} – C(CO) _v (Mittel) ^a	2.089(58)
Rh2 – C6	2.202(5)	Rh _{bas} – C(CO) _t (Mittel) ^a	1.907(15)
Rh2 – C7	2.511(6)	C15 – C22	1.502(8)
Rh3 – C8	2.242(5)	C15 – C16	1.399(7)
Rh3 – C1	2.226(5)	C16 – C17	1.496(7)
Rh4 – C2	2.627(?)	C17 – C18	1.432(8)
Rh4 – C3	2.222(6)	C18 – C19	1.508(7)
Rh4 – C4	2.352(5)	C19 – C20	1.392(7)
Rh1 – C15	2.230(5)	C20 – C21	1.511(7)
Rh1 – C16	2.216(5)	C21 – C22	1.424(8)
Rh1 – C19	2.195(5)	Ir1 – Cp ^b	1.894

^aBei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung σ des Mittelwertes angegeben, ^bAbstand zur besten Ebene durch den Cp-Ring, _v = verbrückt, _t = terminal

Tabelle 41 : Ausgewählte Bindungswinkel von **38** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
C1 – C2 – C3	136.6(5)	C7 – C8 – C1	133.9(5)
C2 – C3 – C4	133.6(5)	C8 – C1 – C2	134.2(5)
C3 – C4 – C5	134.8(6)	C15 – C16 – C17	117.6(5)
C4 – C5 – C6	135.1(5)	C18 – C19 – C20	118.0(5)
C5 – C6 – C7	134.2(5)	C19 – C20 – C21	116.6(5)
C6 – C7 – C8	135.7(5)	C22 – C15 – C16	117.2(5)

4.1.3 Darstellung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**42**)

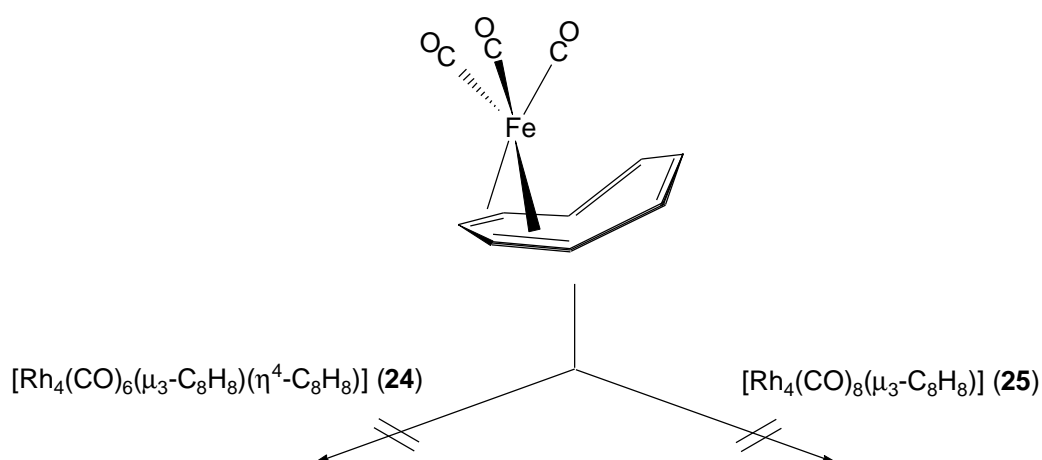
Der Carbonylclusters **24** reagiert mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ unter Substitution des apicalen C_8H_8 -Liganden zur Verbindung $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**). Durch Reaktion mit überschüssigem C_8H_8 kann **25** wieder in **24** überführt werden.^[57] Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei dieser Reaktion intermediär das Aufstockungsprodukt $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**42**) entsteht, aber dann durch das gleichzeitig freigesetzte Kohlenmonoxid wieder zu **25** und $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_8)]$ abgebaut wird. Letzteres konnte spektroskopisch als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Alternativ kann auch das beim Zerfall von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ gebildete CO **24** direkt angreifen und den apicalen Liganden substituieren. Aus diesem Grund sollten Eisencarbonylverbindungen verwendet werden, bei denen kein oder bedeutend weniger CO freigesetzt wird.

$[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ wird oftmals als Reagenz zur Übertragung des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmentes benutzt.^[79] Als Einschränkung erweist sich die schlechte Löslichkeit in den meisten Solventien. In THF ist die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Bildung reaktiver Intermediate allerdings um einiges erhöht.^[80]

Bringt man $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ mit **24** in THF bei Raumtemperatur zur Reaktion kann bis auf nicht umgesetztes Edukt und eine nicht näher charakterisierte unlösliche Substanz keine neue Clusterverbindung isoliert werden.

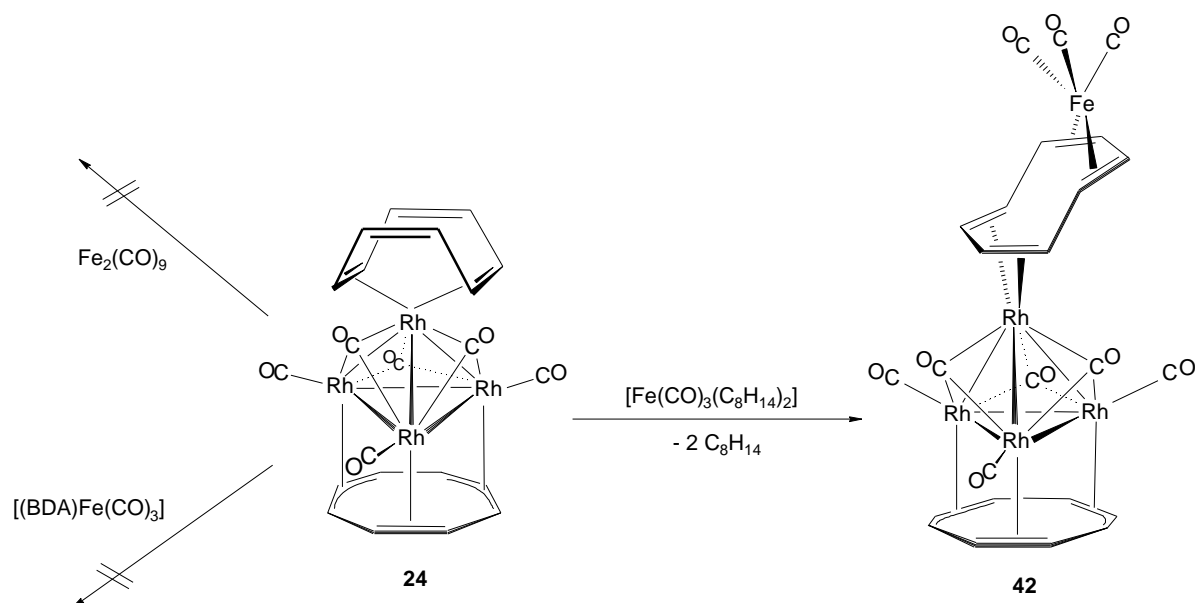
Um der oben beschriebenen Problematik aus den Wege zu gehen, sollten Komplexe des allgemeinen Typs $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2]$ als am besten geeignete $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Quelle verwendet werden. In diesen Verbindungen wird selektiv L und nicht CO substituiert.

Bringt man **25** mit überschüssigem $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_8)]^{[81]}$ in siedendem Toluol zur Reaktion, kann keine Reaktion beobachtet werden. Die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit **24** führt weder durch Substitution des apicalen cot-Ringes noch durch Übertragung des $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Fragmentes zur aufgestockten Clusterverbindung.



Benzylidenacetoneisentricarbonyl $[\text{BDAFe}(\text{CO})_3]$ ist ein weiteres Eisentricarbonyl-transferreagenz.^{[82],[83]} Durch Reaktion von $[\text{BDAFe}(\text{CO})_3]$ mit C_8H_8 gelingt z.B. die Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_8)]$.^[84] Jedoch kann bei der Umsetzung von $[\text{BDAFe}(\text{CO})_3]$ mit $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) in siedendem Toluol keine Koordination von $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ an das apicale Cyclooctatetraen beobachtet werden.

Bis(η^2 -*cis*-cycloocten)eisentricarbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2]$ wird in der Literatur als hochreaktive Verbindung beschrieben, welche bereits unterhalb von 0°C das *cis*-Cycloocten gegen andere Liganden austauscht.^[85] Setzt man $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) mit $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2]$ bei -40°C in Toluol und überschüssigem C_8H_{14} um, so erhält man durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht den aufgestockten Carbonylclusterkomplex $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{-}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**42**). Durch säulenchromatographische Aufarbeitung kann **42** als braunes Pulver in 33 % Ausbeute isolieren.



Die NMR-spektroskopischen Befunde, sowie die Röntgenstrukturanalyse (s.u.) zeigen, daß im Gegensatz zu den Clusterkomplexen **32**, **37** und **38** das verbrückende cot über 2 konjugierte 1,3-Diensysteme an die beiden apicalen Metallatome (Rh bzw. Fe) koordiniert ist.

a.) Röntgenstrukturanalyse von **42**

Aus einer gesättigten Lösung von **42** in Benzol konnten bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 15 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 42 zusammengefaßt.

42 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 1.5 fehlgeordneten Molekülen Benzol in der asymmetrischen Einheit. Das Molekül weist einen näherungsweise tetraedrischen Rh_4 -Cluster auf, bei dem eine (basale) Rh_3 -Fläche von einem μ_3 - C_8H_8 -Liganden überbrückt wird. An das vierte (apicale) Rhodiumatom ist ein zweiter cot-Ligand 1,3-Dien-artig ($1,2,3,4\text{-}\eta^4$) koordiniert, an dessen zweite Dieneinheit das $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment gebunden ist ($5,6,7,8\text{-}\eta^4$). Der apicale cot-Ligand besitzt eine Sesselkonformation, die beiden Metallatome befinden sich in anti-Position an diesen koordiniert. Die Ligandensphäre des Rh_4 -Clusters wird durch drei terminale und drei flächenüberbrückende Carbonylliganden vervollständigt.

Strukturelle Einzelheiten werden in Kapitel 4.1.4 diskutiert.

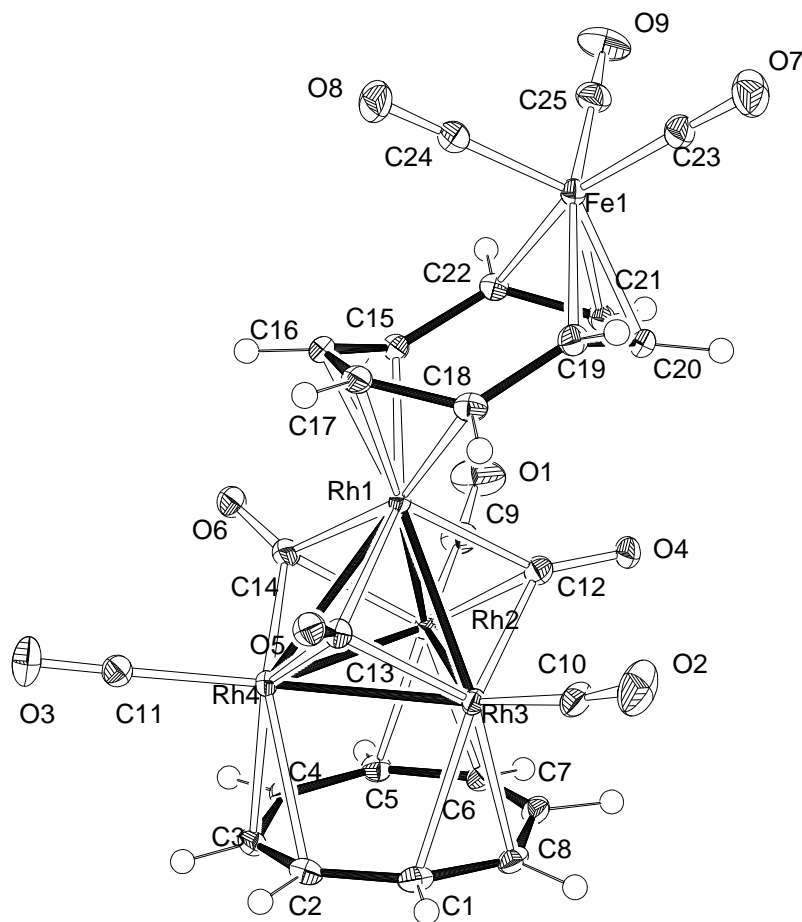


Abbildung 15 : Molekülstruktur von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2:\eta^4:\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (42)

Tabelle 42 : Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **42**
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Rh1 – Rh2	2.676(1)	Fe1 – C19	2.126(2)
Rh1 – Rh3	2.677(1)	Fe1 – C20	2.057(2)
Rh1 – Rh4	2.862(1)	Fe1 – C21	2.058(2)
Rh2 – Rh3	2.754(1)	Fe1 – C22	2.111(2)
Rh2 – Rh4	2.743(1)	Fe1 – C23	1.803(2)
Rh3 – Rh4	2.729(1)	Fe1 – C24	1.790(2)
Rh – Rh(Mittel) ^a	2.740(68)	Fe1 – C25	1.805(2)
Rh3 – C1	2.311(2)	Rh1 – C15	2.170(2)
Rh4 – C2	2.417(2)	Rh1 – C16	2.135(2)
Rh4 – C3	2.215(2)	Rh1 – C17	2.137(2)
Rh4 – C4	2.559(2)	Rh1 – C18	2.175(2)
Rh2 – C5	2.253(2)	Rh1 – C12	2.092(2)
Rh2 – C6	2.242(2)	Rh2 – C12	2.132(2)
Rh3 – C7	2.635	Rh3 – C12	2.156(2)
Rh3 – C8	2.204(2)	Rh1 – C13	2.233(2)
C15 – C22	1.495(2)	Rh3 – C13	2.092(2)
C15 – C16	1.431(3)	Rh4 – C13	2.084(2)
C16 – C17	1.418(3)	Rh1 – C14	2.263(2)
C17 – C18	1.430(3)	Rh2 – C14	2.108(2)
C18 – C19	1.503(3)	Rh4 – C14	2.049(2)
C19 – C20	1.434(3)	Rh – C(CO) ₄ (Mittel) ^a	1.904
C20 – C21	1.403(3)	Fe1 – C ₈ H ₈ ^b	1.574
C21 – C22	1.435(3)	Rh1 – C ₈ H ₈ ^b	1.641
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
C1 – C2 – C3	135.0(2)	C7 – C8 – C1	133.6(2)
C2 – C3 – C4	133.6(2)	C8 – C1 – C2	134.8(2)
C3 – C4 – C5	136.4(2)	C15 – C16 – C17 – C18 ^c	0.3
C4 – C5 – C6	134.3(2)	C17 – C18 – C19 – C20 ^c	99.8
C5 – C6 – C7	133.4(29)	C19 – C20 – C21 – C22 ^c	1.1
C6 – C7 – C8	137.1(2)	C21 – C22 – C15 – C16 ^c	97.2

^aBei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung σ des Mittelwertes angegeben, ^bAbstand zur besten Ebene der η^4 -koordinierten Ringatome, ^c Torsionswinkel

b.) Spektroskopische Charakterisierung von **42**

Im FD-Massenspektrum findet man den Molekülionenpeak bei $m/z = 927.9$. Das Isotopenmuster stimmt gut mit dem berechneten Wert überein.

Im ν_{CO} -Bereich des IR-Spektrums treten die charakteristischen Banden der $[\text{Rh}_4(\text{CO})_3(\mu_3\text{-CO})_3]$ -Einheit auf (1999 und 1752 cm^{-1}). Für das $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment sind aufgrund lokaler C_{3v} -Symmetrie zwei Banden im IR-Spektrum zu erwarten. Die eine Bande kann bei 2048 cm^{-1} detektiert werden. Die zweite überlagert mit der breiten Bande der CO-Liganden des Rhodiumclusters bei 1999 cm^{-1} .

Im ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 43) kann für den $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$ -Liganden wie gewöhnlich nur ein intensives Signal bei $\delta = 4.88$ (CDCl_3) detektiert werden. Die Verschiebung ist wie in allen Verbindungen dieses Typs vom Lösungsmittel abhängig. In C_6D_6 ist das Signal des facialen Cyclooctatetraens im Vergleich zu CDCl_3 um 0.7 ppm hochfeldverschoben. 4 Sätze von Signalen mit der jeweiligen Intensität von 2 Protonen können dem apicalen, Rhodium-Eisen-verbrückenden cot zugeordnet werden. Dies ist im Einklang mit der im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bewiesenen $1\text{-}4\text{-}\eta^4\text{:}5\text{-}8\text{-}\eta^4$ -Koordination des Brückenliganden. Das Wasserstoffatom H1 kann durch Vergleich mit den Spektren von **32**, **37** und **38** eindeutig zugeordnet werden, die restlichen Protonensignale werden mit Hilfe eines ^1H -COSY-Spektrums identifiziert. Auffallend ist, daß die Verschiebung des Wasserstoffatom H3 offenbar auch vom Lösungsmittel abhängig ist.

Die Signale werden nach untenstehendem Schema nummeriert.

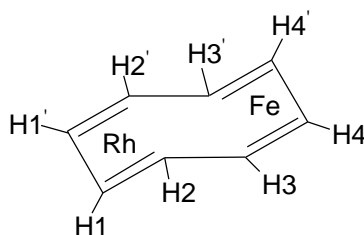


Tabelle 43 : ^1H -NMR-Daten von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**42**)

δ		Multiplizität	Intensität	Zuordnung
CDCl_3	C_6D_6			
6.01	6.14	m	2H	H1, H1'
5.70	5.57	m	2H	H4, H4'
4.92	5.05	m	2H	H2, H2'
4.88	4.15	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
3.46	2.86	m	2H	H3, H3'

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 44) liegt die Resonanz des facialen C_8H_8 -Liganden bei $\delta = 70.9$ im üblichen Bereich, eine $^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}$ -Kopplung konnte nicht aufgelöst werden. Für den μ_2 -verbrückenden C_8H_8 -Liganden beobachtet man vier Signale. Die Zuordnung zu den einzelnen Kohlenstoffatomen erfolgt zum einen über die $^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}$ -Kopplung, sowie unter Verwendung eines $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -COSY-Spektrums. Wie erwartet erscheinen die äußeren C-Atome jedes Diensystems bei tieferem Feld [$\delta = 100.4$ (Kopplungskonstante von $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 4.2 \text{ Hz}$ und $\delta = 93.1$) als die inneren [$\delta = 77.2$ (Kopplungskonstante von $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 2.6 \text{ Hz}$) und $\delta = 54.9$]. In $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ir}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ ist die entsprechende Kopplungskonstante in einem vergleichbaren Bereich von 3.2 Hz .^[76] Jedoch ist die Kopplungskonstante in **42** kleiner als in den Verbindungen **36**, **37** und **38**, die dort durchschnittlich 8 Hz groß ist. Im kationischen, dimetallischen Komplex $[(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ wird bei Raumtemperatur nur ein Signal für den cot-Ring bei $\delta = 75.7$ beobachtet, mit einer Kopplungskonstanten $^1J(^{103}\text{Rh}^1\text{H})$ von 2 Hz .^[86]

Tabelle 44 : ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**42**) in CDCl_3

δ^a	Multiplizität	DEPT 135°	Zuordnung
100.4	d, $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 4.2 \text{ Hz}$	+	C1
93.1	s	+	C4
77.2	d, $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 2.6 \text{ Hz}^b$	+	C2
70.9	s	+	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
54.9	s	+	C3

^aCO nicht detektiert, ^bKopplungskonstante aus DEPT 135° -Spektrum

4.1.4 Strukturvergleich der Rh₄-Clusterkomplexe [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₈H₁₂)] (**35**), [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(μ₂-η⁴:η⁴-C₈H₈)Rh(η⁵-C₅H₅)] (**37**), [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(μ₂-η⁴:η⁴-C₈H₈)Ir(η⁵-C₅H₅)] (**38**) und [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(μ₂-η⁴:η⁴-C₈H₈)Fe(CO)₃] (**42**)

Die Clustergerüste :

Bei allen Clusterkomplexen sind die Rh₄-Metallgerüste nicht ideal tetraedrisch. Dies macht sich dadurch bemerkbar, daß sich das apicale Rhodiumatom nicht exakt über der Mitte des basalen, näherungsweise gleichseitigen Rh₃-Dreiecks ($\Delta d = 0.01 - 0.14$?) befindet. Es ist vielmehr entweder auf eine Ecke oder Seite hin verschoben. Demzufolge variieren die Rh-Rh-Abstände zwischen Spitze und Basis innerhalb der Moleküle relativ stark (**35**: $\Delta d_{\max} = 0.22$?, **37**: $\Delta d_{\max} = 0.23$? bzw. $\Delta d_{\max} = 0.18$?, **38**: $\Delta d_{\max} = 0.22$?, **42**: $\Delta d_{\max} = 0.19$?). In allen Clustern ist aber der mittlere Abstand \bar{d} (Rh-Apex zu Rh-Basis) identisch mit dem durchschnittlichen Metall-Metall-Abstand innerhalb der Basis (**35**: Rh_{basal}-Rh_{apical} = 2.77 (11) ?, Rh_{basal}-Rh_{basal} = 2.78 (8) ?; **37**: Rh_{basal}-Rh_{apical} = 2.78 (12) ? bzw. 2.76 (10) ?, Rh_{basal}-Rh_{basal} = 2.74 (1) ? bzw. 2.74 (2) ?; **38**: Rh_{basal}-Rh_{apical} = 2.77 (9) ?, Rh_{basal}-Rh_{basal} = 2.74 (3) ?, **42**: Rh_{basal}-Rh_{apical} = 2.74 (11) ?, Rh_{basal}-Rh_{basal} = 2.74 (1) ?). Diese Werte sind ähnlich wie im Clusterkomplexes [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₈H₈)] (**24**: Rh_{basal}-Rh_{apical} = 2.77 (10) ?, Rh_{basal}-Rh_{basal} = 2.74 (2) ?).^[57] Dies zeigt, daß die Geometrie des Rh₄-Clustergerüsts nur sehr wenig vom jeweiligen apicalen Liganden abhängig ist. Die durchschnittliche Rh-Rh-Bindungslänge in den Clusterkomplexen **35** (2.77 (8) ?), **37** (2.76 (7) bzw. 2.75 (7) ?), **38** (2.76 (6) ?) und **42** (2.74 (7) ?) unterscheidet sich nur wenig vom unsubstituierten [Rh₄(CO)₁₂] (**23**: 2.73 ?).^[87]

Die Carbonylliganden :

Die μ₃-Koordination der flächenüberbrückenden CO-Liganden ist nicht symmetrisch, sondern mehr oder weniger in Richtung auf eine μ₂-Koordination (Rh_{basal}-Rh_{basal} verbrückend) verzerrt. Diese Verzerrung ist an den Rh₃-Flächen am ausgeprägtesten, die die kürzesten Rh-Rh-Bindungen aufweisen und in deren Richtung sich der apicale Ligand neigt (Abbildung 16 und 17).

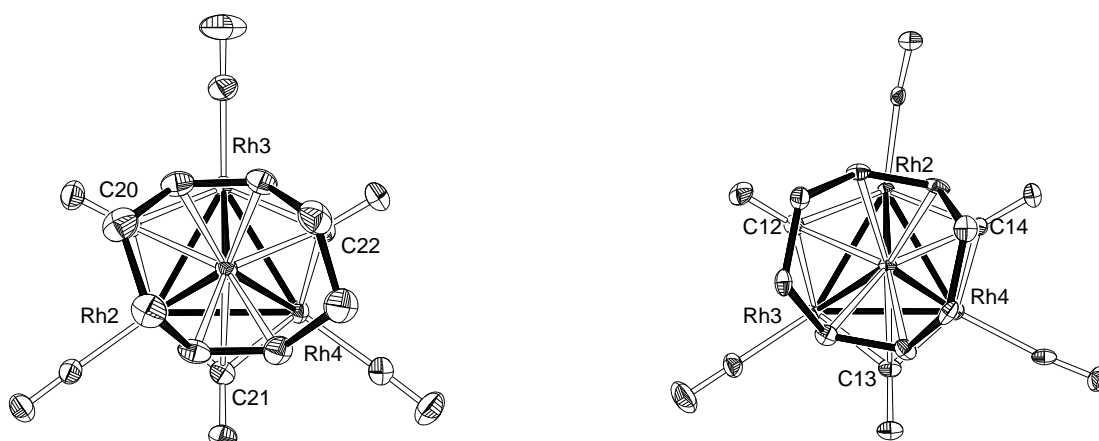


Abbildung 16 : Sterischer Anspruch des apicalen Liganden auf die facialen Carbonylliganden in **35** (links) und **37** (rechts)

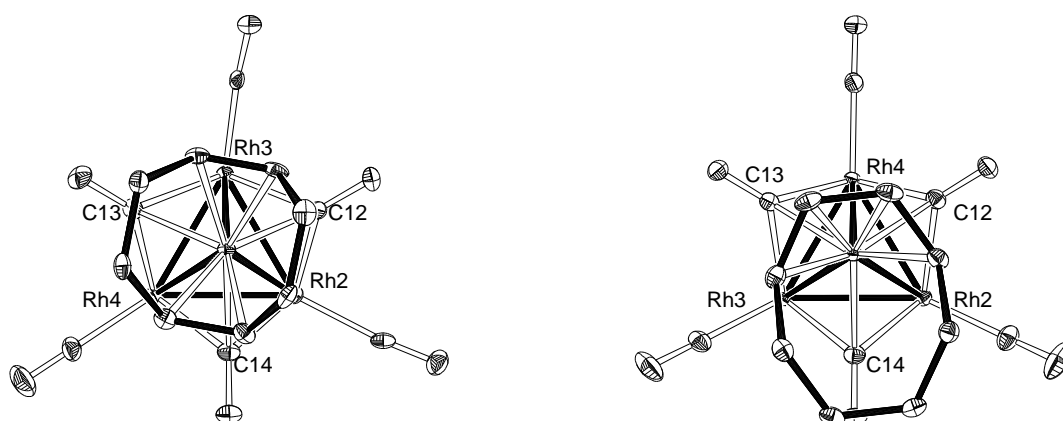


Abbildung 17 : Sterischer Anspruch des apicalen Liganden auf die facialen Carbonylgruppen in **38** (links) und **42** (rechts)

Ein Grund für diese Verzerrung könnte der sterische Anspruch des apical gebundenen Ring-Liganden sein. Für diesen Befund spricht, daß sowohl in **35** (Fläche Rh1-Rh2-Rh3 und Rh1-Rh3-Rh4), **37** (Fläche Rh1-Rh2-Rh3 und Rh1-Rh2-Rh4) als auch in **38** (Fläche Rh1-Rh2-Rh3 und Rh1-Rh3-Rh4) diejenigen CO-Liganden, die sich gerade unterhalb des gebundenen cyclischen Polyens befinden, relativ stark in Richtung einer μ_2 -Koordination ausweichen (**35**: C20, C22; **37**: C12, C14; **38**: C12, C13; **42**: C12, C13). Auch in **42** ist dieser Effekt zu beobachten. Eine

Carbonylgruppe zeigt direkt in die Lücke, die der apicale Ligand „offen“ läßt, während die beiden anderen (Fläche Rh1-Rh2-Rh4 und Rh1-Rh3-Rh4) wieder leicht in Richtung einer μ_2 -Koordination gehen.

Die terminalen Carbonyle sind in allen Verbindungen zwischen 11 und 18° aus der basalen Ebene in Richtung des apicalen Rhodiumatoms geneigt. Es zeigt sich, daß in **42** im Schnitt diese Verschiebung am größten ist (**35**: 12.9°; **37**: 14.3° bzw. 15.0°; **38**: 14.9°; **42**: 15.3°). Es ist zu vermuten, daß dies durch den Platzbedarf des facialen Liganden verursacht wird. Eine ähnliche Abweichung wird allerdings auch im unsubstituierten $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**23**) beobachtet.^[87] Daher dürfte die Abwinkelung der terminalen Carbonyle nicht alleine durch das cyclische Polyen verursacht werden.

Die μ_3 -C₈H₈-Liganden :

Der flächenüberbrückende C₈H₈-Ligand ist in allen Verbindungen nicht eben, sondern tendiert zu einer leichten Sesselform, wobei die Faltungswinkel im Einzelfall bis zu 11° betragen.

Die C-C-Bindungsabstände variieren wenig. Sie liegen im Bereich von 1.41 - 1.43 Å (**35**), 1.40 - 1.43 Å (**37**), 1.41 - 1.44 Å (**38**) bzw. 1.42 - 1.43 Å (**42**). Kürzere und längere Bindungen sind unregelmäßig über den Ring verteilt. Die endocyclischen Bindungswinkel überstreichen einen Bereich von 133 - 136° (**35**), 132 - 137° (**37**), 133 - 137° (**38**) bzw. 133 - 137° (**42**).

In **35**, **38** und **42** ist der faciale C₈H₈-Ligand näherungsweise in einer μ_3 - η^2 : η^2 : η^3 -Koordinationsform an den Metallcluster gebunden (Abbildung 18). Jeweils ein Rh-C-Abstand ist derart groß (**35**: 2.69 Å (Rh4-C7), **38**: 2.63 Å (Rh4-C2), **42**: 2.64 Å (Rh3-C7)), daß eine bindende Wechselwirkung nicht mehr eindeutig angenommen werden kann. Ähnliche Beobachtungen kann man in den vergleichbaren μ_3 -cot-überbrückten Cobaltclustern des Typs $[\text{Co}(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-L})]$ (L = cot, 1,3-chd, (CO)₂, C₅H₄CPh₂) machen.

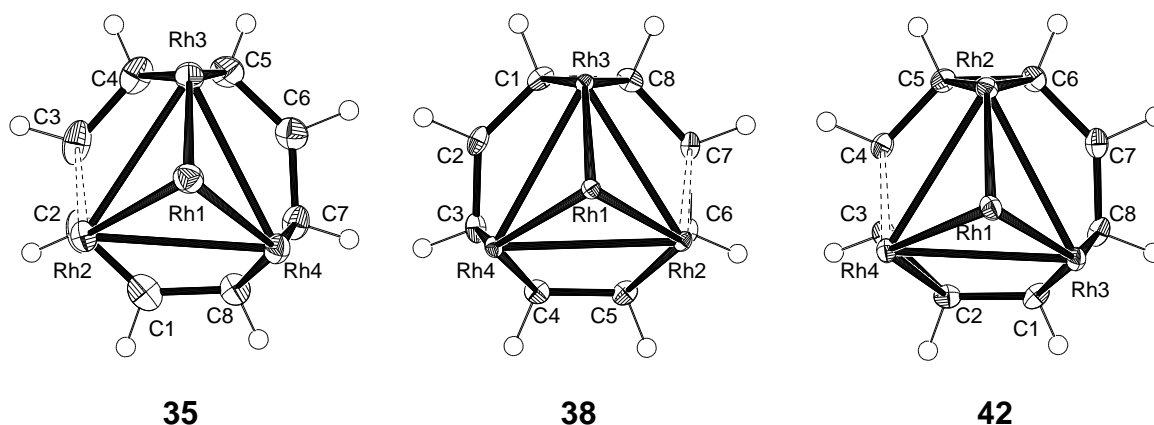


Abbildung 18 : $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^3$ -Koordinationsform der $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$ -Liganden in den Cluster-komplexen von **35**, **38** und **42**

Die beste Ebene durch das μ_3 -Cyclooctatetraen liegt nahezu parallel zum Rh_3 -Ebene (0.21° in **35**, 0.62° **38**, 0.54° in **42**) mit einem Abstand von durchweg 2.11 Å (**35**) bzw. 2.12 Å (**38**, **42**).

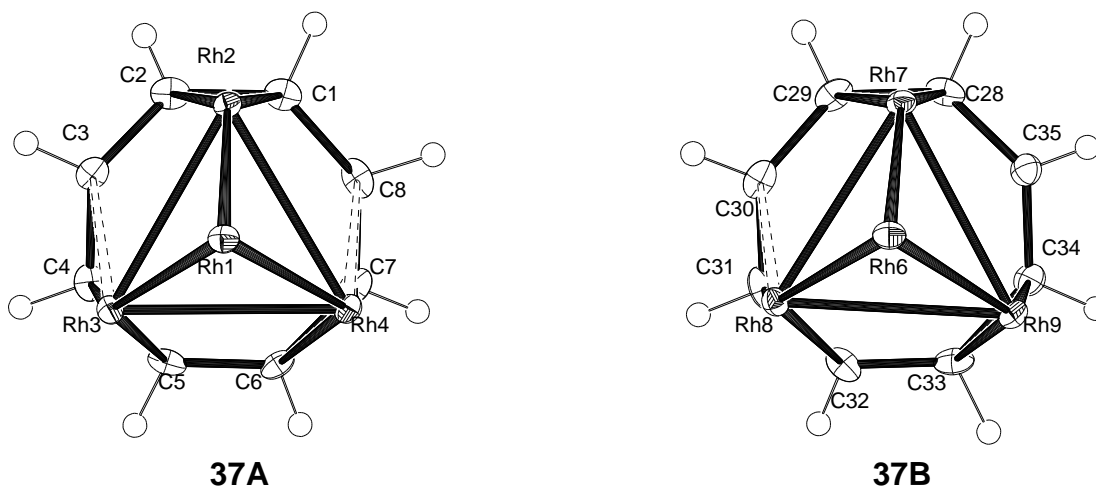


Abbildung 19 : Koordinationsformen der $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$ -Liganden in den Cluster-komplexen von **37A** und **37B**

In **37** kann man für die beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle zwei Koordinationsformen annehmen. Die Moleküle unterscheiden sich bezüglich ihrer $\text{Rh}_3\text{-}\mu_3\text{-cot}$ Anordnung allerdings nur wenig. **37A** hat eine etwas symmetrischere

Anbindung des μ_3 -cot (Rh3-C3: 2.57 Å; Rh4-C8: 2.59 Å), was mit einer μ_3 - η^2 : η^3 : η^3 -Koordination in Einklang zu bringen ist. Die etwas unsymmetrischere Anordnung in **37B** (Rh8-C30: 2.47 Å; Rh9-C35: 2.70 Å) ist mit einer μ_3 - η^2 : η^2 : η^3 -Koordination gleichzusetzen (Abbildung 19). Beide Anordnungen sind leicht durch Drehung des facialen cot-Ringes um 6.1° ineinander überführbar. Die beste Ebene durch den facialen Liganden liegt parallel zur Rh₃-Basis (0.85° **37A**, 1.63° **37B**) mit einem Abstand von 2.11 Å.

Die apicalen Liganden :

Das cyclische Polyen ist jeweils über zwei C-C-Doppelbindungen an das apicale Rhodiumatom koordiniert. Während in [Rh₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(η^4 -C₈H₁₄)] (**35**), [Rh₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(μ_2 - η^4 : η^4 -C₈H₈)Rh(η^5 -C₅H₅)] (**37**) und [Rh₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(μ_2 : η^4 : η^4 -C₈H₈)Ir(η^5 -C₅H₅)] (**38**) eine 1,2,5,6- η^4 -Koordination über zwei nicht benachbarte Doppelbindungen vorliegt, erfolgt in [Rh₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(μ_2 : η^4 : η^4 -C₈H₈)Fe(CO)₃] (**42**) eine 1,2,3,4- η^4 -Anbindung des apicalen Cyclooctatetraens über zwei benachbarte Doppelbindungen an das Rhodiumatom des Clusters. Diese Koordinationsart eines C₈H₈-Ringes war in Rhodiumclustern dieses Typs bisher unbekannt und ist mit den Verhältnissen in [Co₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(η^4 -C₈H₈)] (**22**) vergleichbar.

In **35**, **37** und **38** liegt das apical gebundene cyclische Polyen in einer wannenförmigen Geometrie vor, während in **42** eine Sesselform vorliegt. Das Cyclooctadien in **35** liegt verzerrt vor und die Faltungswinkel entlang des Ringes betragen an den sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen 113° und an den sp³-hybridisierten-C-Atomen 126°. Sie liegen in ähnlichen Größenordnungen wie in [(η^4 -C₈H₁₄)Rh(η^3 -C₈H₁₁)] (115° und 125°).^[88] In **37** und **38** befinden sich zwei Metallatome in anti-Stellung an den cot-Liganden gebunden. Die Faltungswinkel entlang der transannularen Vektoren betragen hier 118° (C15...C20 und C16...C19) und sind damit kleiner als in [Rh₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(μ_2 - η^4 : η^4 -C₈H₈)CoCp] (**32**, 121°). Im Kristall des freien Cyclooctatetraens betragen die Faltungswinkel 138°.^[89] Die Metallatome in **42** liegen auf gegenüberliegenden Seiten des Ringes, wobei die koordinierten C₄-Flächen nahezu parallel zueinander liegen und miteinander lediglich einen Winkel

von 2.9° ausbilden. Die Sesselkonformation bildet Winkel im Bereich von 129-130° aus, ähnlich denen in $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (128-133°).^[91]

Der Abstand zwischen den Zentren der gegenüberliegenden Doppelbindungen des apicalen Liganden von **35** beträgt 2.81 Å, der der gegenüberliegenden Einfachbindungen 3.11 Å. In **37** beträgt der Abstand zwischen den Zentren der an das apicale Rhodiumatom koordinierten Zweifachbindung 2.86 Å, in **38** 2.85 Å. Er ist damit kleiner als im freien cot (3.09 Å), aber länger als in **24** (2.79 Å). Die an die CpM-Einheit gebundenen Doppelbindungen sind in **37** 2.80 Å, in **38** 2.78 Å voneinander entfernt. Der Abstand ist damit kleiner als in **24** (2.94 Å), aber im Vergleich zu **32** (2.75 Å) größer, was mit den größeren Atomradien von Rhodium und Iridium erklärt werden kann.

Die C=C-Bindungsabstände der an das apicale Rhodiumatom gebundenen Doppelbindungen von **35** (1.39 (1) bzw. 1.40 (1) Å), **37** (1.38 (1) bzw. 1.39 (1) Å) und **38** (1.39 (1) bzw. 1.40 (1) Å) liegen im Bereich von **24** (1.39 (1) bzw. 1.41 (1) Å) und **32** (1.38 (1) bzw. 1.39 (1) Å). Die an das zweite CpM-Fragment koordinierten Doppelbindungen in **37** (1.41 (1) Å und 1.43 (1) Å) und **38** (1.42 (1) Å und 1.43 (1) Å) sind dagegen etwas länger. Die übrigen Bindungen des apicalen Liganden in **35** haben eine durchschnittliche Länge von 1.51 (7) Å und liegen im Bereich einer C-C-Einfachbindung.^[90] In **42** haben sämtliche koordinierten Doppelbindungen des Cyclooctatetraens eine Länge von 1.43 (1) Å, vergleichbar mit den Abständen in $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ mit 1.44 Å.^[91] Die Rhodium-Kohlenstoff-Abstände variieren von 2.14 (2) - 2.18 (2) Å (**42**), 2.19 (3) - 2.22 (3) Å (**35**), 2.19 (3) - 2.23 (3) Å (**38**) bis hin zu 2.20 (6) - 2.25 (6) Å (**37**). Sie sind länger als in $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}\}_2(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (2.11 (4) - 2.13 (4) Å)^[76] aber vergleichbar denen in **24** und **32** (**24**: 2.17 (1) – 2.19 (1) Å; **32**: 2.17 (1) – 2.23 (1) Å). Die Fe-C-Bindungslänge in **42** überstreichen einen Bereich von 2.06 (2) – 2.12 (2) Å und sind vergleichbar denen in $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (2.05 (1) – 2.18 (1) Å).^[91]

Eine der metallgebundenen C=C-Doppelbindungen des apicalen Dienliganden [C13-C14 (**35**), C19-C20 (**37**, **38**)] liegt jeweils genau über der kürzesten Rh-Rh-Bindung des entsprechenden Clusterkomplexes: Rh1-Rh3: 2.65 Å (**35**), Rh1-Rh2: 2.66 Å (**37**) und Rh1-Rh3: 2.67 Å (**38**). Die zweite Doppelbindung des η^4 -Diens [C9-C10 (**35**)

bzw. C15-C16 (**37**, **38**) befindet sich in Folge dessen genau über einer der facialen Carbonylgruppen (Abbildung 20).

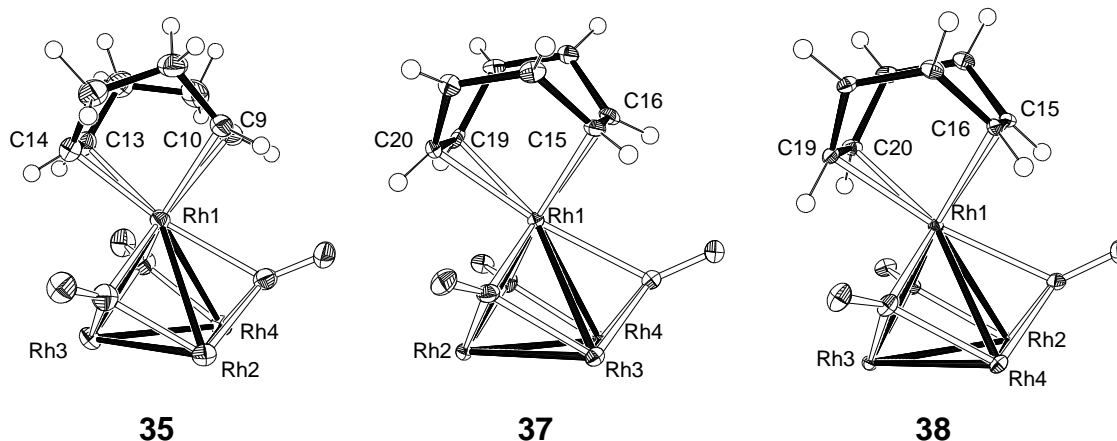
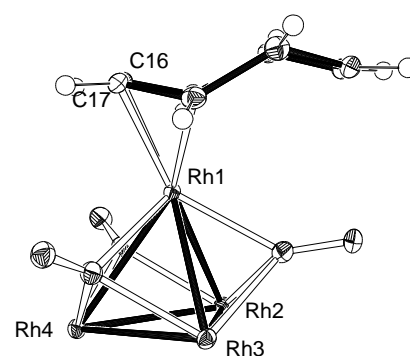


Abbildung 20 : Lage der apicalen Liganden in **35**, **37** und **38**

Das apicale cyclische Polyen weicht dieser sterischen Beanspruchung durch den CO-Liganden aus, indem die C₄-Fläche, die durch die koordinierten Kohlenstoffatome ausgebildet wird, gegenüber der Rh₃-Basis um 7.1° (**35**), 12.2° (**37**) bzw. 5.8° (**38**) in Richtung der jeweiligen kurzen Rh-Rh-Bindung geneigt ist, wodurch die auf dieser Seite stehenden μ_3 -CO-Liganden in Richtung einer μ_2 -Koordination ausweichen (Abbildung 16 und 17).

In **42** ist der apicale Ligand ebenfalls in Richtung der kürzesten Rh-Rh-Bindungen (Rh1-Rh2: 2.68 Å; Rh1-Rh3: 2.68 Å) um 14.5° geneigt. Er neigt sich damit im Gegensatz zu **35**, **37** und **38** genau in Richtung einer facialen Carbonylgruppe. Diese weicht aber nur wenig in Richtung einer μ_2 -Koordination aus, da sie genau in Richtung der



42

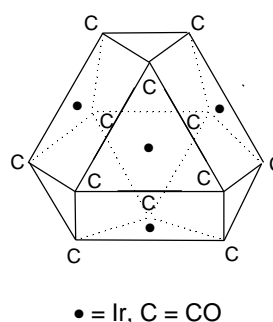
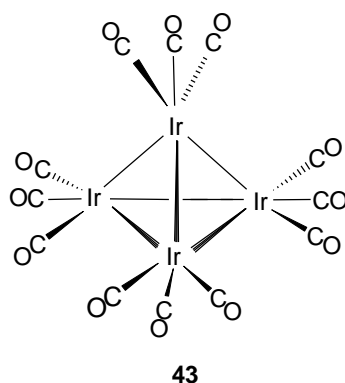
Lücke zeigt, die der apicale Ligand offen läßt. Dieser Effekt kommt durch die im Gegensatz zu **37** und **38** differierende Bindungsart des apicalen Liganden zustande, wodurch auf diese Weise der zur Verfügung stehende Platz optimal ausgenutzt wird.

Die besten Ebenen durch den Cyclopentadienyl- und den apicalen C_8H_8 -Liganden in **37** liegen mit einem Winkel von 5.4° , in **38** von 4.0° nahezu parallel zueinander. Die Rh-C-Abstände in **37** variieren von 2.19 bis 2.29 Å (zum Vergleich $[(C_5H_5)Rh]_2(\mu_2-\eta^4:\eta^4-C_8H_8)$: 2.20-2.29 Å), die Ir-C-Abstände in **38** gehen über einen Bereich von 2.19 bis 2.28 Å. Die C-C-Bindungslängen sind beinahe gleich und überstreichen einen Bereich von 1.40 (1) - 1.43 (1) Å (**37**) und 1.41 (1) - 1.45 (1) Å (**38**). Die Wasserstoffatome des Cp-Liganden in **37** und **38** liegen sowohl oberhalb, als auch unterhalb der besten Ebene durch den Fünfring.

4.2 Versuche zur Darstellung von Iridiumcarbonylclustern mit facialen C_8H_8 -Liganden

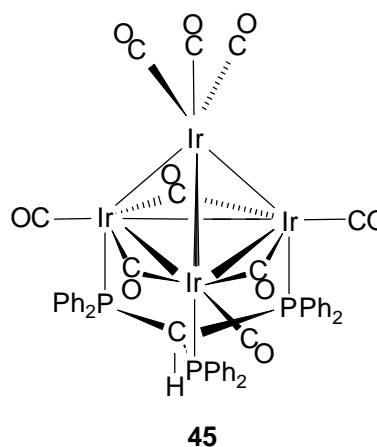
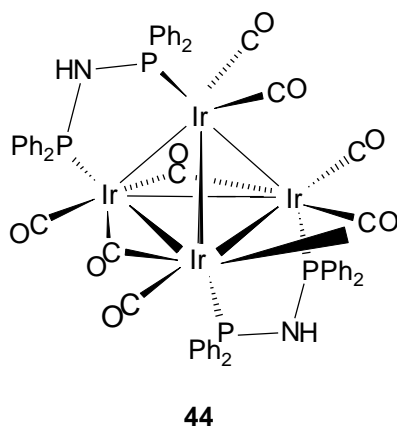
4.2.1 Ir_4 -Carbonylcluster im Überblick

Der einfachste binäre Iridiumcarbonylcluster ist $[Ir_4(CO)_{12}]$ (**43**). Die Verbindung besitzt insgesamt 60 Valenzelektronen, womit die „magische Zahl“ für ein tetraedrisches M_4 -Clustergerüst erfüllt ist. Im Gegensatz zu $[Co_4(CO)_{12}]$ (**21**) und $[Rh_4(CO)_{12}]$ (**23**), welche entlang den Kanten einer M_3 -Fläche drei μ_2 -CO-Brücken besitzen, weist **43** nur terminale Carbonylgruppen auf. Räumlich läßt sich dies so interpretieren, daß in den Cobalt- und Rhodiumverbindungen die Carbonylliganden auf den Ecken eines Ikosaeders angeordnet sind,^{[92],[93]} während hingegen die Carbonylgruppen in der Iridiumverbindung die Struktur eines Kuboktaeders bilden.^[94] Sowohl die IR-Daten^[95] als auch die NMR-spektroskopischen Befunde^[96] untermauern das Vorliegen der T_d -Symmetrie von **43** auch in Lösung.



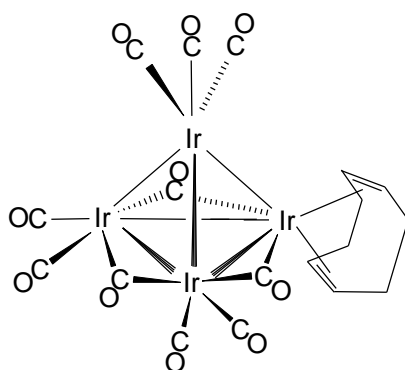
In der Literatur werden mehrere mögliche Gründe für diese strukturellen Unterschiede angegeben. Albano, Ciani und Martinengo argumentieren, daß die kleineren Ionisationspotentiale von Cobalt und Rhodium die Metall-Carbonyl- π -Bindung verstärken und dadurch die Struktur mit verbückenden Carbonylen stabilisieren.^[97] Andererseits benutzen Johnson und Benfield das sterische Argument, daß die tetraedrischen Co_4 - und Rh_4 -Cluster, aber nicht der größere Ir_4 -Cluster in eine ikosaedrische Anordnung von Carbonylgruppen passen.^[98] Im Gegensatz dazu überlegt Gillespie, daß die Strukturen durch die Elektronenpaarabstoßung zwischen sowohl der Metall-Carbonyl-, als auch der Metall-Metall-Bindung bestimmt werden.^[99]

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **43** in organischen Lösungsmitteln unterhalb 100°C sind Substitutionsreaktionen nur wenig untersucht. Die Reaktivität bezüglich CO-Substitution in diesem System ist in der Regel ziemlich klein.^[100] Mittels geeigneter (mehrzähliger) Donorliganden können allerdings bereits bei 40°C die Carbonylliganden unter Bildung stabiler und besser löslicher Derivate ausgetauscht werden. So reagiert **43** mit $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2$ (dppa) zu $[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{dppa})_2]$ (**44**).^[101] Auch eine faciale Koordination eines eintretenden Liganden unter Substitution dreier Carbonyle wird beobachtet. Bei der Umsetzung von **43** mit 1,1,1-Tris(diphenylphosphino)methan ($\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$) entsteht auf diese Weise die Verbindung $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{HC}(\text{PPh}_2)_3)]$ (**45**).^[102]

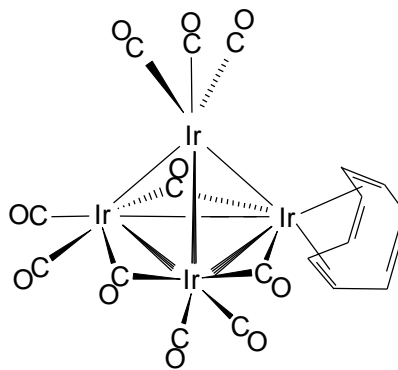


Die Reaktivität von **43** kann durch Überführung in das lösliche anionische Clustermolekül $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{X}][\text{NEt}_4]$ (**46**, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{CN}$) erhöht werden.^[103] So

erhält man durch Umsetzung von $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}][\text{NEt}_4]$ (**46a**) mit 1,5-Cyclooctadien bzw. Cyclooctatetraen unter zuhilfenahme von AgNO_3 die entsprechenden Carbonylclusterkomplexe $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]^{[104]}$ (**47**) bzw. $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]^{[105]}$ (**48**). Aufgrund von intramolekularen Neuordnungen, besitzen alle substituierten Ir₄-Clusterkomplexe sowohl terminale, als auch verbrückende Carbonylgruppen.



47



48

Cyclische Polyene als flächenüberbrückende Liganden in Ir₄-Systemen wurden bislang in der Literatur nicht beschrieben.

4.2.2 Umsetzung von $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**43**) mit C_8H_8 bzw. $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$

$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (**43**) reagiert in siedendem *n*-Pentan mit überschüssigem Cyclooctatetraen nicht. Auch in siedendem Toluol findet keine Reaktion statt.

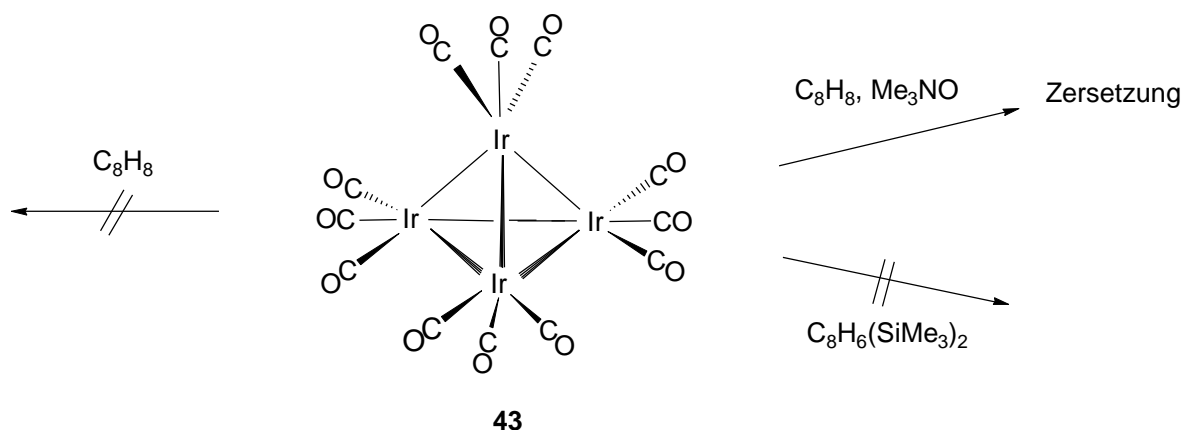
Wird die Reaktion in THF unter Zusatz eines Äquivalentes Me_3NO durchgeführt, kann eine Farbvertiefung von gelb nach braun beobachtet werden. Im IR-Spektrum treten neben den Banden der Eduktverbindung bei 2068 und 2028 cm^{-1} neue Banden bei 2082 und 2033 cm^{-1} auf. Nach Abfiltrieren von Ungelöstem und nicht umgesetzten **43** kann im ^1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen im Bereich von $\delta = 8 - 2$ detektiert werden, die nicht interpretierbar sind.

Setzt man 3 Äquivalente von Me_3NO ein, so geht **43** vollständig in Lösung und das Reaktionsgemisch nimmt eine intensiv braune Farbe an. Im IR-Spektrum kann eine Vielzahl von Banden detektiert werden (2079, 2066, 2030, 2020, 1984, 1952, 1780

cm^{-1}). Auch das ^1H -NMR-Spektrum zeigt viele Signale (7 - 2 ppm), die nicht weiter interpretierbar sind.

Um die Probleme der geringen Löslichkeit von **43** in allen gängigen Solventien zu umgehen, wurden Versuche mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ durchgeführt. Komplexverbindungen mit $\text{Si}(\text{Me})_3$ -Gruppen zeigen eine allgemein bessere Löslichkeit. Frühere Umsetzungen zeigten zudem, daß $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ gegenüber **23** wesentlich reaktiver als unsubstituiertes Cyclooctatetraen ist.^[57]

Wie bei C_8H_8 kann allerdings bei der Reaktion von **43** mit überschüssigem $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ in siedendem Toluol kein Reaktionsumsatz beobachtet werden. Vielmehr sind im Reaktionsgemisch nur die IR-Banden des Eduktes ($\nu_{\text{CO}} = 2068$ und 2027) zu beobachten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Signale des nicht umgesetzten Liganden.

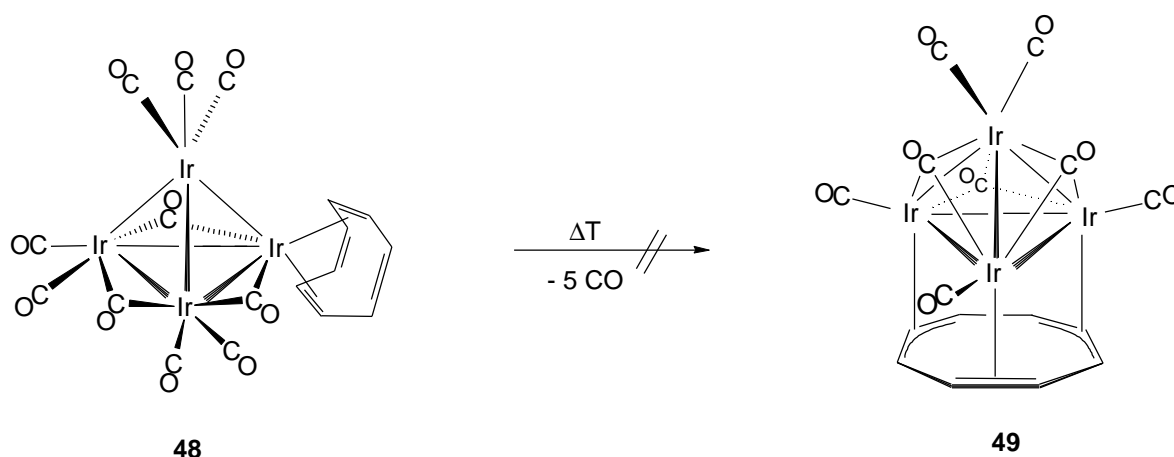


4.2.3 Thermischen Reaktionen von $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**48**)

In $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**48**) ist das cyclische Polyen η^4 an ein Iridiumatom gebunden. Wird eine Lösung von **48** mit Cyclooctatetraen und Me_3NO umgesetzt, so ist keine weitere Reaktion zu beobachten.^[105] Es sollte daher versucht werden durch thermisch induzierte Decarbonylierung eine faciale Koordination dieses Liganden zu erzwingen.

Beim langsamen Erwärmen von **48** in *n*-Heptan auf 90°C ist im IR-Spektrum keine Änderung erkennbar. Im ^1H -NMR-Spektrum kann man neben den Banden von **48** weitere nicht zuordenbare Signale im Bereich von 6 - 3 ppm detektieren.

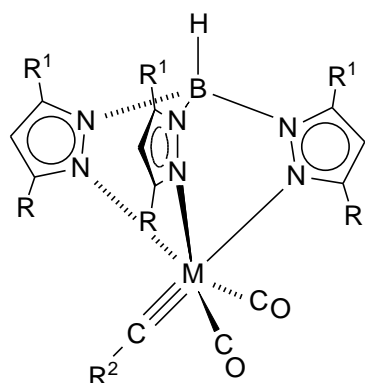
Bei weiterer langsamer Temperaturerhöhung in Decalin auf 120°C ist im IR-Spektrum erneut keine signifikante Änderung zu erkennen (2086, 2068, 2053, 2035, 2028, 2020 cm^{-1}). Das FD-Massenspektrum zeigt neben dem Signal bei $m/z = 1126.3$ ($[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{C}_8\text{H}_8)]$) das Signal für $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ ($m/z = 1105.7$). Dies deutet auf beginnende Zersetzung von **48** hin. Unterstützt wird diese Vermutung durch eine Vielzahl von Signalen im ^1H -NMR-Spektrum, die keiner einheitlichen Substanz zugeordnet werden können. Weitere Temperaturerhöhung führt schließlich zur fast vollständigen Zersetzung unter teilweiser Rückbildung von $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$.



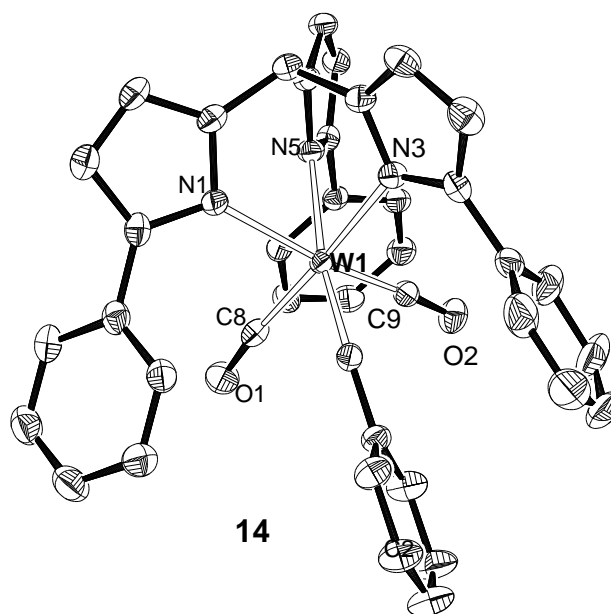
5. ZUSAMMENFASSUNG

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Fischer-Carbinkomplexen, die am Metall einen Hydrotrispyrazolylborat-Liganden (Tp) enthalten. Durch Modifikation der Substituenten am Tp, kann der sterisch Einfluß des Liganden variiert werden. Es werden Synthese und Charakterisierung der Carbinkomplexe, sowie Untersuchungen zur Hydroborierung der $M\equiv C$ -Dreifachbindungen beschrieben.

Durch Umsetzung von $[Br(CO)_4W\equiv C-R^2]$ (**11**) mit den entsprechenden Kalium-Hydrotrispyrazolylborat-Salzen Tp^X erhält man neue Fischer-Carbinkomplexe des Typs $[Tp^X(CO)_2W\equiv C-R^2]$.



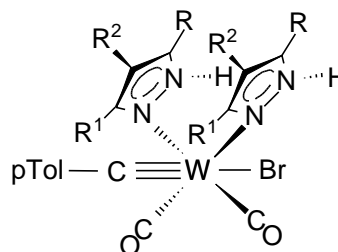
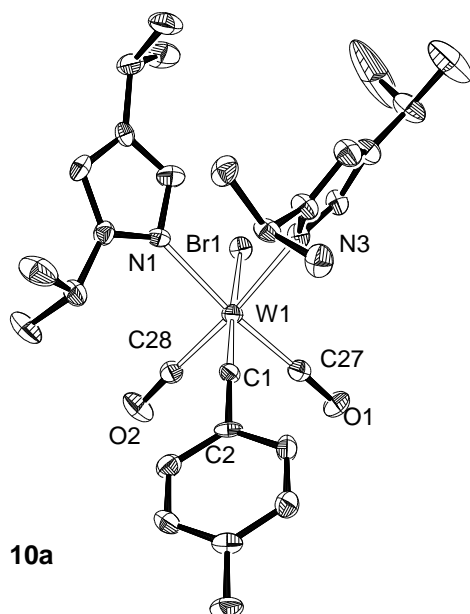
	M	R	R¹	R²
9a	W	iPr	H	pTol
9b	W	iPr	iPr	pTol
12	W	tBu	H	pTol
14	W	Ph	H	Ph
15a	W	Ph	Ph	pTol
15b	Mo	Ph	Ph	pTol
16a	W	Thienyl	H	pTol
16b	W	Thienyl	H	Me



Die Verbindungen konnten in Ausbeuten von 20 – 40% isoliert werden. Die Komplexe wurden spektroskopisch charakterisiert, die Molekülstruktur von **14** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

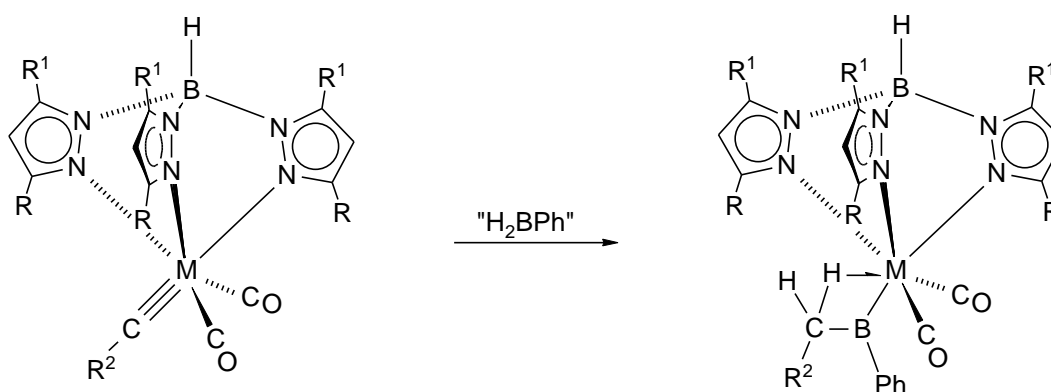
Unter den gewählten Reaktionsbedingungen kommt es in bestimmten Fällen zur Spaltung des Hydrotrispyrazolylborat-Liganden. Dabei bilden sich ausschließlich

Carbinkomplexe des Typs $[(Br)(CO)_2(pz^X)W\equiv C-pC_6H_4CH_3]$ in 30 – 80% Ausbeute. Bei dieser Reaktion lassen sich Tp^X -substituierten Carbinkomplexe nicht nachweisen. In den Bis-pyrazol Carbinkomplexen stehen nach spektroskopischen Befunden und einer Röntgenstrukturanalyse von **10a** die Pyrazolringe in *cis*-Stellung zueinander.



	R	R ¹	R ²
10a	iPr	iPr	H
10b	iPr	H	Br
13	tBu	H	H

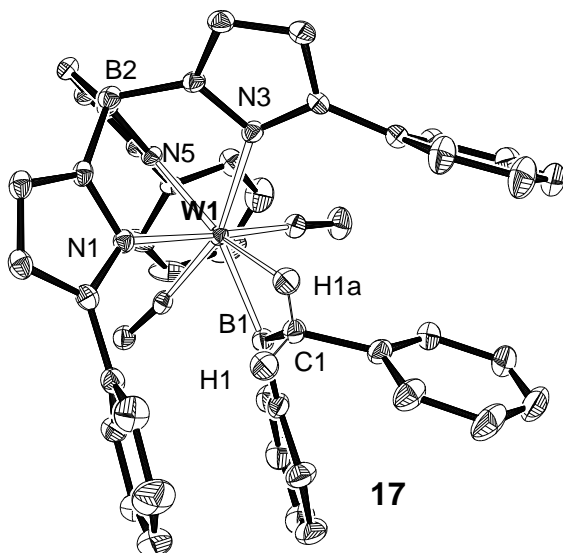
Aus den Carbinkomplexe **14**, **15a**, **15b** und **16a** mit den sterisch weniger anspruchsvollen Tp^X -Liganden können mit $(H_2BPh)_2$ Metallborylkomplexe des Typs $[Tp^X(CO)_2M\{B(Ph)(CH_2C_6H_4R)\}]$ ($M = W, Mo$; $R = H, CH_3$) erhalten werden.



	14	15a	15b	16a
M	W	W	Mo	W
R	Ph	Ph	Ph	Thienyl
R ¹	H	Ph	Ph	H
R ²	Ph	pTol	pTol	pTol

	17	18a	18b	19
M	W	W	Mo	W
R	Ph	Ph	Ph	Thienyl
R ¹	H	Ph	Ph	H
R ²	Ph	pTol	pTol	pTol

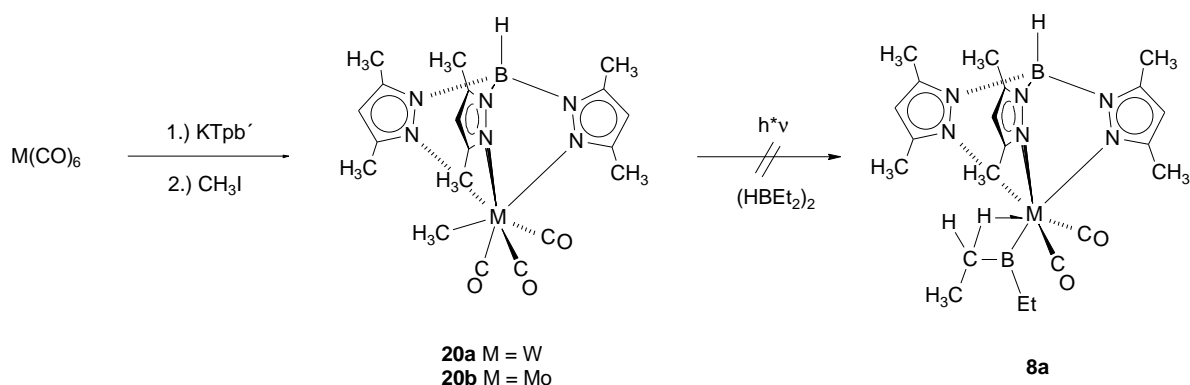
Nach spektroskopischen Befunden und Röntgenstrukturanalyse (**17**) liegen agostische Wechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und einer Methylengruppe des Borylliganden vor. In Lösung sind beide Wasserstoffatome der Methylengruppe wechselweise an der agostischen Wechselwirkung beteiligt. Der dynamische Prozeß (Austausch zwischen agostischer und terminaler CH-Bindung der Methylengruppe) kann bei 180-190°K auf der NMR Zeitskala eingefroren werden.



Das Scheitern der Hydroborierungsversuche von **9a** und **12** ist aller Wahrscheinlichkeit nach darauf zurückzuführen, daß wegen der größeren sterischen Hinderung der Liganden eine β -agostische Wechselwirkung mit dem Borylliganden nicht möglich ist und daher keine 18 Valenzelektronen-Konfiguration des Metalls erreicht werden kann.

Hingegen führten die Umsetzungen der Carbinkomplexe **9a**, **12**, **14**, **15a**, **15b** und **16a** mit dem Hydroborierungsreagenz $(\text{HBEt}_2)_2$ in keinem Fall zu einem isolierbaren Produkt.

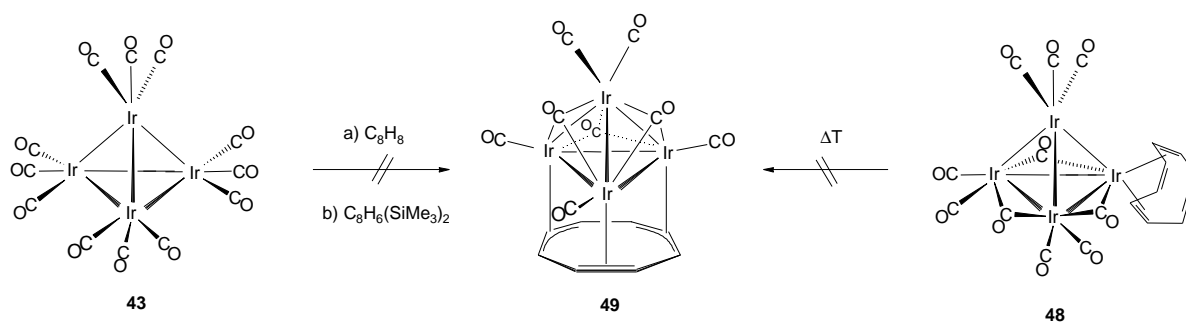
Als alternativer Zugangsweg zu den oben erwähnten Borylkomplexen wurde die photochemisch induzierte Umsetzung der Komplexe $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{M}(\text{CH}_3)]$ ($\text{M} = \text{W}$ (**20a**); $\text{M} = \text{Mo}$ (**20b**)) mit $(\text{HBEt}_2)_2$ untersucht. **20a** und **20b** lassen sich aus $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) mit KTpb' und CH_3I darstellen. Bei UV-Bestrahlung reagieren sie in Gegenwart des Hydroborierungsreagenzes $(\text{HBEt}_2)_2$ in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen jedoch entweder nicht, oder es kann nur Zersetzung beobachtet werden.



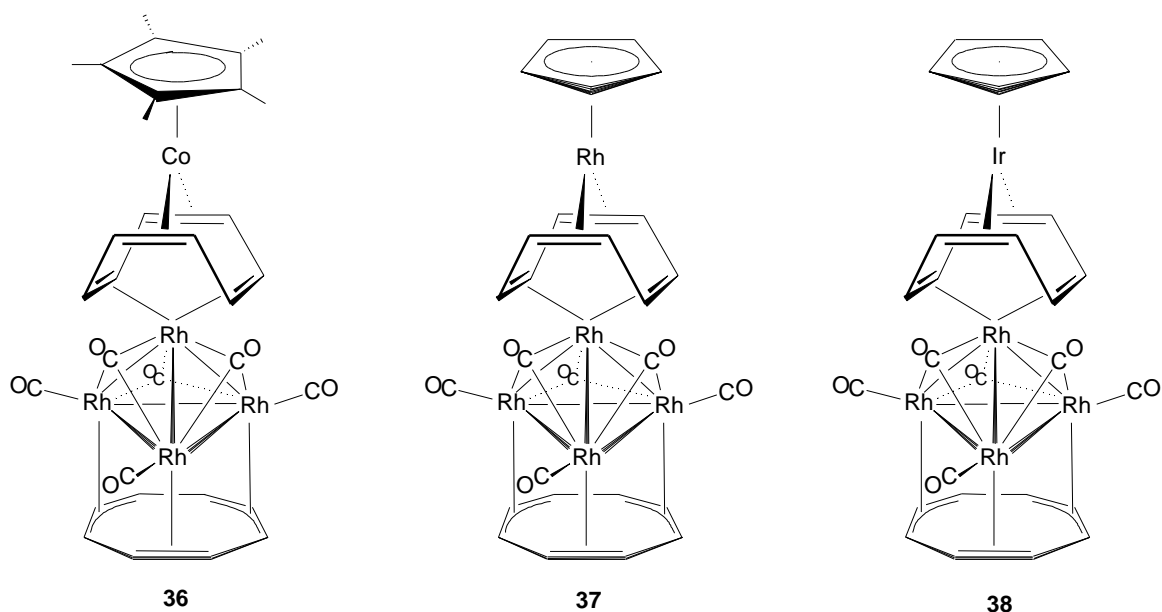
Im zweiten Teil der Arbeit wurden Synthese und Reaktionen von vierkernigen Carbonylclusterkomplexen mit facial gebundenem Cyclooctatetraen (cot) untersucht.

Setzt man $[Co_4(CO)_{12}]$ (**21**) bzw. $[Rh_4(CO)_{12}]$ (**23**) mit cot um, so können je nach Reaktionsbedingungen die bekannten Verbindungen $[M_4(CO)_8(\mu_3-C_8H_8)]$ (M = Co (**26**); Rh (**25**)) und $[M_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (M = Co (**22**); Rh (**24**)) erhalten werden.

$[Ir_4(CO)_{12}]$ (**43**) reagiert jedoch weder mit C_8H_8 noch mit $C_8H_6(SiMe_3)_2$ zu Komplexen mit einem flächenüberbrückenden cot-Liganden. In $[Ir_4(CO)_{10}(\eta^4-C_8H_8)]$ (**48**) kann durch thermische Reaktionen der cot-Ligand nicht von der η^4 -Koordination in eine flächenüberbrückende μ_3 -Koordination überführt werden.

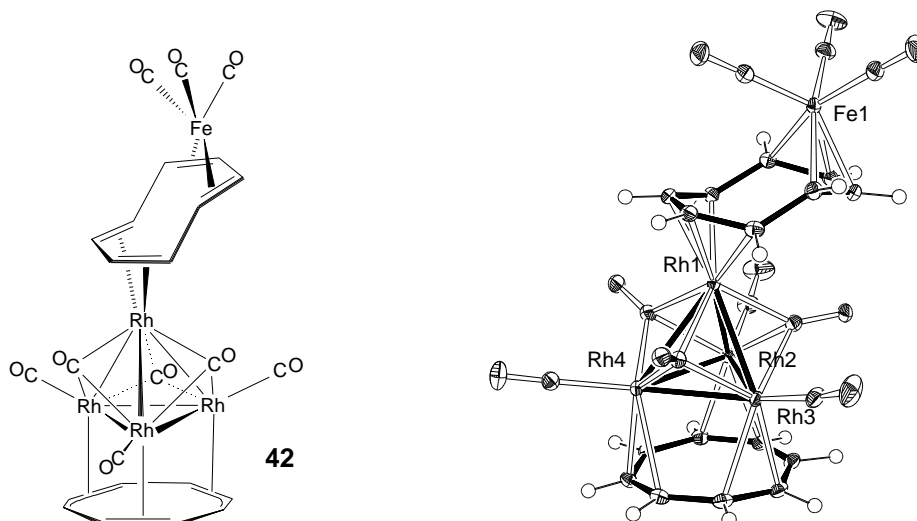


$[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (**24**) lässt sich durch Fragmente des Typs $[(C_5R_5)M]$ (R = H, M = Rh, Ir; R = Me, M = Co) zu den μ_2 -1,2,5,6- η^4 :3,4,7,8- η^4 - C_8H_8 verbrückten Fünfkernkomplexen $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\mu_2-\eta^4:\eta^4-C_8H_8)Co(\eta^5-C_5(Me)_5)]$ (**36**), $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\mu_2-\eta^4:\eta^4-C_8H_8)Rh(\eta^5-C_5H_5)]$ (**37**) und $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\mu_2-\eta^4:\eta^4-C_8H_8)Ir(\eta^5-C_5H_5)]$ (**38**) aufstocken.

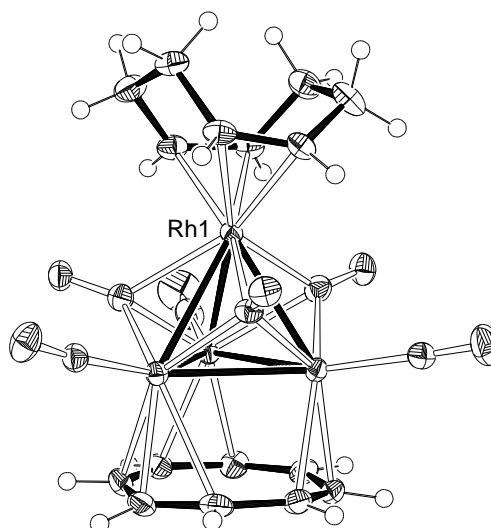
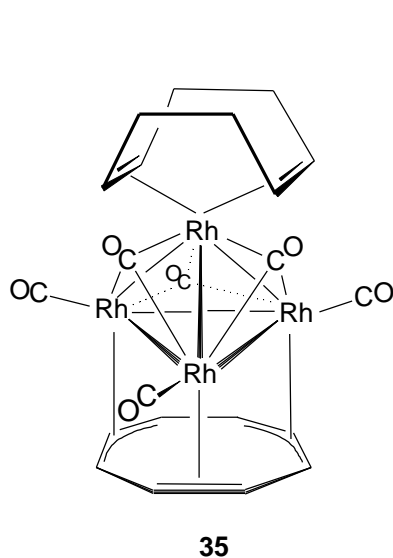


Während die Synthese von **36** noch mit $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ möglich ist, gelingt die Darstellung von **37** und **38** durch Umsetzung von **24** mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (**40**) bzw. $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (**41**) und anschließender Reaktion mit NaCp. Die Strukturen von **37** und **38** wurden durch Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Bei der Umsetzung von **24** mit $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]$ bildet sich der Clusterkomplex $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**42**). Hier ist das verbrückende Cyclooctatetraen 1,2,3,4- η^4 :5,6,7,8- η^4 koordiniert. Dies ist mit einer haptotropen Verschiebung des apicalen cot-Liganden in Einklang zu bringen. In **42** liegt der erste Rhodiumcarbonylclusterkomplex mit einem 1-4- η^4 -koordinierten Cyclocotatetraenliganden vor.



Mit $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ lässt sich aus $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) kein aufgestockter Clusterkomplex darstellen. Es tritt vielmehr Substitution des apicalen C_8H_8 -Ringes durch einen C_8H_{12} -Liganden ein. Der dabei gebildete Carbonylclusterkomplex $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (**35**) lässt sich auch durch direkte Reaktion von **24** mit 1,5- C_8H_{12} synthetisieren. **35** wurde sowohl spektroskopisch, als auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



6. EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Allgemeines

Sämtliche präparativen und chromatographischen Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Argon (mit BASF R 3-11 Katalysator, Molekularsieb 3 Å und P₂O₅) durchgeführt. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor der Benutzung evakuiert, ausgeheizt und anschließend mit Argon gespült. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet, entgast und unter Argon gelagert.

Das für die Chromatographie verwendete Aluminiumoxid wurde durch 2tägiges Erhitzen bei 250 °C im Hochvakuum getrocknet und anschließend durch Zusatz von 5% mit Argon gesättigtem Wasser desaktiviert.

Die IR-Spektren wurden in einer CaF₂-Küvette in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln an einem Bruker-FT-IR-Gerät (IFS-28) aufgenommen.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden von Herrn Dr. J. Gross, Frau A. Seith sowie Herrn N. Nieth von der massenspektroskopischen Abteilung des organisch-chemischen Institutes an den Geräten Jeol JMS-700 sowie VG ZAB-2F durchgeführt.

Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance DRX 200 Spektrometer aufgenommen.

Kern	Meßfrequenz [MHz]	Operator
¹ H	200.13	Frau D. Gutruf, Frau B.
¹¹ B	64.21	Termin, Frau U. Kohl, Herr
¹³ C	50.3	Dr. G. Kohl, Herr S. Rihm

Als interner Standard für die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren diene das jeweilige Lösungsmittelsignal. Positive Signale in den DEPT 135°-Spektren sind mit „+“ und negative mit „-“ gekennzeichnet. Als Standard für die ^{11}B -NMR-Spektren diene externes $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor des organisch-chemischen Institutes der Universität Heidelberg von Frau U. Gärtner, Frau C. Vetter und Herrn F. Liebscher an einem Heraeus CHN-O-Rapid durchgeführt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. H. Pritzkow durchgeführt. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte an einem Bruker AXS CCD Flächenzähler (Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0.717 \text{ \AA}$, Graphit Monochromator) im ω -Scan. Sämtliche Strukturen wurden mit dem Programm SHELXS-86 gelöst und mit SHELXL-93 unter Berücksichtigung aller gemessenen Reflexe gegen F^2 verfeinert.^[106]

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt:

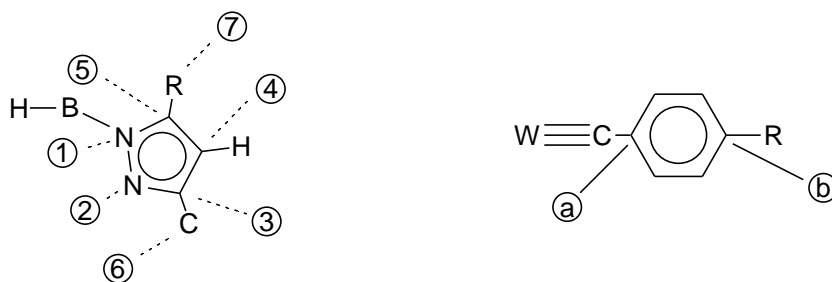
$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-\text{R}]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$),^[107] $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-\text{C}_6\text{H}_5]$,^{[1a],[108]}
 $[(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$,^[109] KTp^{iPr} ,^[19] $\text{KTp}^{\text{iPr}2}$,^[20] KTp^{tBu} ,^[32] KTp^{Ph} ,^[34] $\text{KTp}^{\text{Ph}2}$,^[20]
 KTp^{Tn} ,^[37] Tpb^+ ,^[110] $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**),^[57] $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]$,^[85]
 NaCp .^[111]

Nachfolgende Verbindungen wurden freundlicherweise von Mitgliedern der Arbeitskreise Siebert, Enders und Wadepohl zur Verfügung gestellt :

$(\text{HBEt}_2)_2$,^[112] $(\text{H}_2\text{BPh})_2$,^[113] $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$,^{[69],[114]} $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (**40**),^[115]
 $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (**41**).^[116]

Alle übrigen Reagenzien wurden käuflich erworben. Die flüssigen Substanzen wurden vor Verwendung umkondensiert oder destilliert und anschließend entgast.

In den nachfolgenden Experimentbeschreibungen erfolgt die Nummerierung der Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome nach folgendem Schema, soweit nicht anders vermerkt:



6.2 Beschreibung der Versuche

6.2.1 Synthese der Fischer-Carbin-Komplexe

Versuch 1 : Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{iPr}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9a**)

Ansatz :	2.32 g	(5.06 mmol)	$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$
	1.92 g	(5.06 mmol)	KTp^{iPr}
	1.91 g	(7.61 mmol)	BBr_3

Durchführung :

Der Carbenkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ wird in 150 ml *n*-Pentan gelöst und das BBr_3 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zugespritzt. Es wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt, das Lösungsmittel mit der Spritze entfernt und der verbleibende Feststoff bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in 150 ml THF gelöst. Nach Zugabe von KTp^{iPr} erwärmt man über Nacht auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der erhaltene braune Feststoff bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ an Al_2O_3 chromatographiert. Nach Abtrennung von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Hexan, wird das Produkt mit CH_2Cl_2 eluiert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute : 1.1 g (1.61 mmol, 32 %) als orangefarbenes Pulver

Summenformel : $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BN}_6\text{O}_2\text{W}$

IR (CH₂Cl₂, SR63.5) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}] = 1974 \text{ (s)}, 1884 \text{ (s)}$

¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CD₂Cl₂, SR999/10) :

$\delta = 7.66\text{--}7.65 \text{ (m, 3H, H5)}, 7.31 \text{ (m, } \equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3), 7.13 \text{ (m, } \equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3), 6.18 \text{ (d, 2H, } ^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 2.2 \text{ Hz, H4)}, 6.05 \text{ (d, 1H, } ^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 2.2 \text{ Hz, H4)}, 3.97 \text{ (sept., 2H, } ^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz, CH(CH}_3)_2), 3.37 \text{ (sept., 1H, } ^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz, CH(CH}_3)_2), 2.32 \text{ (s, 3H, } \equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3), 1.27 \text{ (d, 6H, } ^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz, CH(CH}_3)_2), 1.24 \text{ (d, 6H, } ^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz, CH(CH}_3)_2), 1.16 \text{ (d, 6H, } ^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz, CH(CH}_3)_2)$

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (50 MHz, CD₂Cl₂, SR999/12) :

$\delta = 280.3 \text{ (s, W}\equiv\text{C)}, 223.9 \text{ (s, CO)}, 164.0, 155.9 \text{ (s, C3)}, 148.0 \text{ (s, C}^a), 143.6 \text{ (s, C5)}, 138.5 \text{ (s, C}^b), 137.0 \text{ (s, C5)}, 129.4, 129.0 \text{ (s, Aromat-CH)}, 102.9, 101.9 \text{ (s, C4)}, 29.9, 26.2 \text{ (s, CH(CH}_3)_2), 24.1, 23.2, 22.9 \text{ (s, CH(CH}_3)_2), 21.8 \text{ (s, } \equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CD₂Cl₂, SR999/13) :

$\delta = 143.6, 137.0 \text{ (+, C5)}, 129.5, 129.0 \text{ (+, Aromat-CH)}, 102.9, 101.9 \text{ (+, C4)}, 29.9, 26.3 \text{ (+, CH(CH}_3)_2), 24.1, 23.2, 22.9 \text{ (+, CH(CH}_3)_2), 21.8 \text{ (+, } \equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$

¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum (64.2 MHz, CD₂Cl₂, SR999/15) :

$\delta = -5.2$

Massenspektrum (FD⁺) :

$m/z \text{ (rel. Int. \%)} = 682.0 \text{ (M}^+, 100 \%)$

Elementaranalyse : C₂₈H₃₅BN₆O₂W (682.24)

ber.: C 49.29, H 5.17, N 12.32

gef.: C 48.21, H 5.42, N 10.99

Ergebnis :

Der Carbinkomplex [Tp^{iPr}(CO)₂W≡C-*p*C₆H₄CH₃] (**9a**) lässt sich aus dem entsprechenden Carbenkomplex durch Reaktion mit BBr₃ und KTp^{iPr} darstellen.

Versuch 2 : Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{tBu}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**12**) und $[(\text{Br})(\text{pz}^{\text{tBu}})_2(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**13**)

Ansatz 1:

1.6 g	(3.5 mmol)	$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$
1.14 g	(4.5 mmol)	BBr_3
1.5 g	(3.5 mmol)	KTp^{tBu}

Durchführung :

Der Carbenkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ wird in 120 ml *n*-Pentan gelöst und das BBr_3 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zugespritzt. Es wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt, das Lösungsmittel mit der Spritze entfernt und der verbleibende Feststoff bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in 150 ml THF gelöst. Nach Zugabe von KTp^{tBu} erwärmt man über Nacht auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der erhaltene braune Feststoff an Al_2O_3 chromatographiert. $\text{W}(\text{CO})_6$ wird mit *n*-Hexan abgetrennt, anschließend wird das Produkt mit Hexan: CH_2Cl_2 1:4 eluiert. Zur vollständigen Reinigung wird nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum der erhaltene Feststoff noch drei Mal mit *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute : 0.49 g (0.68 mmol, 19 %) **12** als orangefarbenes Pulver

Summenformel : $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{BN}_6\text{O}_2\text{W}$

IR (CH_2Cl_2 , SR113.1) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}]$: 1977 (s), 1887 (s)

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CD_2Cl_2 , SR113_1/10) :

δ = 7.63 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 2.4\text{ Hz}$, H5), 7.59 (d, 1H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 2.4\text{ Hz}$, H5), 7.37 (m, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.20 (m, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.32 (d, 1H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 2.4\text{ Hz}$, H4), 6.30 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 2.4\text{ Hz}$, H4), 2.35 (s, 3H, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 1.56 (s, 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, CD_2Cl_2 , SR113_1/13) :

δ = 277.2 (s, $\text{W}\equiv\text{C}$), 223.8 (s, CO), 168.6, 166.7 (s, C3), 145.7 (s, C^a), 139.2 (s, C^b), 137.9, 137.4 (s, C5), 131.4, 129.2 (s, Aromat-CH), 105.9, 104.8 (s, C4), 33.7, 33.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.3, 31.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.7 (s, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CD_2Cl_2 , SR113_1/14) :

δ = 137.9, 137.3 (+, C5), 131.4, 129.2 (+, Aromat- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 105.9, 104.8 (+, C4), 32.3, 31.1 (+, C($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃), 21.8 (+, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

 ^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, CD_2Cl_2 , SR113_1/12) :

δ = -3.1 (d, $^1J(^1\text{H}^{11}\text{B}) = 99 \text{ Hz}$)

Massenspektrum (FD⁺) :

m/z (rel. Int. %) = 724.37 (M^+ , 100 %)

Elementaranalyse : $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{BO}_2\text{W}$ (724.29)

ber.: C 51.40, H 5.71, N 11.60

gef.: C 51.37, H 5.69, N 11.59

Ansatz 2 :	0.8 g	(1.7 mmol)	$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$
	0.6 g	(2.2 mmol)	BBr_3
	1.0 g	(1.7 mmol)	KTp^{tBu}

Durchführung :

Die Reaktion wird analog Ansatz 1 durchgeführt.

Ausbeute : 0.31 g (0.46 mmol, 79 %) **13** als orange-braunes Pulver

IR (CH_2Cl_2 , SR267) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}]$: 1985 (s), 1884 (s)

 ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , SR267_1/10) :

δ = 11.24 (s, 2H, NH), 7.63 (s, 2H, H5), 7.28 (m, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.06 (m, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 5.99 (d, 2H, H4), 2.28 (s, 3H, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 1.25 (s, 18H, C($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl_3 , SR267_1/20) :

$\delta = 266.4$ (s, $\text{W}\equiv\text{C}$), 222.2 (s, $\text{C}\equiv\text{O}$), 154.4 (s, C3), 146.6 (s, C^a), 143.5 (s, C5), 138.0 (s, C^b), 129.2 , 128.7 (s, Aromat- CH), 103.1 (s, C4), 31.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.7 (s, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CDCl_3 , SR267_1/30) :

$\delta = 143.4$ (+, C5), 129.1 , 128.7 (+, Aromat- CH), 103.1 (+, C4), 29.9 (+, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.7 (+, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)

Massenspektrum (FD⁺) :

m/z (rel. Int. %) = 670.1 (M^+ , 100 %)

Ergebnis :

Der Carbinkomplex $[\text{Tp}^{\text{tBu}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**12**) lässt sich aus dem entsprechenden Carbenkomplex durch Reaktion mit BBr_3 und KTp^{iPr} darstellen. Bei einem unter gleichen Bedingungen durchgeführten zweiten Ansatz kann ausschließlich der Carbinkomplex $[(\text{Br})(\text{pz}^{\text{tBu}})_2(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**13**) in guten Ausbeuten isoliert werden.

Versuch 3 : Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**14**)

Ansatz :	0.46 g	(1.04 mmol)	$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-\text{C}_6\text{H}_5]$
	0.28 g	(1.10 mmol)	BBr_3
	0.50 g	(1.04 mmol)	KTp^{Ph}

Durchführung :

Der Carbenkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-\text{C}_6\text{H}_5]$ wird in 80 ml *n*-Pentan gelöst und das BBr_3 bei -30°C zugespritzt. Es wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt, das Lösungsmittel mit der Spritze entfernt und der verbleibende Feststoff bei -50°C in 50 ml THF gelöst. Nach Zugabe von KTp^{Ph} erwärmt man über Nacht auf Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der erhaltene Feststoff fünf Mal mit *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute : 0.33 g (0.43 mmol, 41 %) als orangefarbenes Pulver

Summenformel : $C_{36}H_{27}BN_6O_2W$

IR (CH₂Cl₂, SR221.0) :

$\nu_{CO}[cm^{-1}]$: 1976 (s), 1889 (s)

¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃, SR221/10) :

δ = 7.82 (d, 2H, $^3J(^1H^1H)$ = 2.2 Hz, H5), 7.75 (d, 1H, $^3J(^1H^1H)$ = 2.2 Hz, H5), 7.57-6.39 (m, 20H, Aromat-CH), 6.37 (d, 2H, $^3J(^1H^1H)$ = 2.2 Hz, H4), 6.27 (d, 1H, $^3J(^1H^1H)$ = 2.2 Hz, H4)

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl₃, SR221/20) :

δ = 281.4 (s, W \equiv C), 221.2 (s, C=O), 158.1, 157.6 (s, C3), 148.1 (s, C^a), 136.5, 136.4 (s, C5), 133.8, 133.3 (s, C6), 130.1-125.6 (s, Aromat-CH), 107.0, 106.8 (s, C4)

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CDCl₃, SR221/21) :

δ = 136.3, 136.2 (+, C5), 129.8-125.4 (+, Aromat-CH), 106.8, 106.6 (+, C4)

¹¹B-NMR-Spektrum (64.2 MHz, CD₂Cl₂, SR221/12) :

δ = -3.1

Massenspektrum (FAB⁺) :

m/z (rel. Int. %) = 770.3 (M⁺, 5 %), 714.3 (M⁺ - 2 CO, 100 %)

Ergebnis :

Der Carbinkomplex [Tp^{Ph}(CO)₂W \equiv C-C₆H₅] (**14**) lässt sich aus dem entsprechenden Carbenkomplex durch Reaktion mit BBr₃ und KTp^{Ph} darstellen.

Versuch 4 : Darstellung von [Tp^{Tn}(CO)₂W \equiv C-*p*C₆H₄CH₃] (**16a**)

Ansatz :	1.3 g	(2.8 mmol)	[(CO) ₅ W=C(OMe)- <i>p</i> C ₆ H ₄ CH ₃]
	0.75 g	(3.0 mmol)	BBr ₃

1.3 g (2.8 mmol) KTp^{Tn}

Durchführung :

Der Carbenkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ wird in 120 ml *n*-Pentan gelöst und das BBr₃ bei -30 °C zugespritzt. Es wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt, das Lösungsmittel mit der Spritze entfernt und der verbleibende Feststoff bei -50 °C in 150 ml THF bei -50 °C gelöst. Nach Zugabe von KTp^{Tn} erwärmt man über Nacht auf Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der erhaltene Feststoff drei Mal mit *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute : 0.48 g (0.58 mmol, 22 %) als orangefarbenes Pulver

Summenformel : C₃₁H₂₃BN₆O₂S₃W

IR (CH₂Cl₂, SR65.8) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}]$: 1976 (s), 1889 (s)

¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃, SR65/10) :

δ = 7.84 (d, 2H, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.0$ Hz, H5), 7.79 (d, 1H, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.0$ Hz, H5), 7.48-7.44 (m, 4H, H7, H9), 7.18 (dd, 1H, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 8.0$ Hz, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 4.0$ Hz, H8), 7.15-7.13 (m, 2H, H7, H9), 6.86 (m, $\equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.74 (dd, 2H, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 8.0$ Hz, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 4.0$ Hz, H8), 6.56 (m, $\equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.49 (d, 2H, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.0$ Hz, H4), 6.40 (d, 2H, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.0$ Hz, H2), 2.27 (s, 3H, $\equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl₃, SR65/11) :

δ = 221.6 (CO), 151.1, 150.9 (s, C3), 146.2 (s, C^a), 136.7, 136.6 (s, C5), 133.9 (s, C^b), 129.5, 129.3 (s, Aromat-CH), 129.2, 127.7, 127.1, 126.9, 126.8, 126.4 (s, Thiophen-CH), 108.7, 108.6 (s, C4), 21.6 (s, $\equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), W $\equiv\text{C}$ nicht detektiert

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CDCl₃, SR65/11) :

δ = 137.2, 137.0 (+, C5), 129.9, 129.7 (+, Aromat-CH), 129.6, 128.0, 127.5, 127.4, 127.3, 126.8 (+, Thiophen-CH), 109.1, 109.0 (+, C4), 22.1 (+, $\equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)

^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, CD_2Cl_2 , SR65/15) : $\delta = -2.5$ **Massenspektrum (FD^+) :** m/z (rel. Int. %) = 801.8 (M^+ , 100 %)**Ergebnis :**

Der Carbinkomplex $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**16a**) lässt sich aus dem entsprechenden Carbenkomplex durch Reaktion mit BBr_3 und KTp^{Tn} darstellen.

Versuch 5 : Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{CH}_3]$ (**16b**)

Ansatz :	1.07 g	(2.9 mmol)	$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-\text{CH}_3]$
	0.88 g	(3.5 mmol)	BBr_3
	1.50 g	(3.0 mmol)	KTp^{Tn}

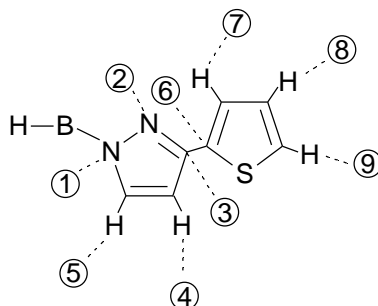
Durchführung :

Der Carbenkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-\text{CH}_3]$ wird in 100 ml *n*-Pentan gelöst und das BBr_3 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zugespritzt. Nach 2 h bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel mit der Spritze entfernt und der verbleibende Feststoff in 100 ml THF bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Nach Zugabe von KTp^{Tn} erwärmt man über Nacht auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und die braune Substanz über 3 cm Al_2O_3 mit CH_2Cl_2 als Eluent filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der erhaltene Feststoff zur vollständigen Reinigung drei Mal mit *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute : 0.79 g (1.09 mmol, 37 %) als gelbes Pulver

Summenformel : $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{BN}_6\text{O}_2\text{S}_3\text{W}$

IR (CH_2Cl_2 , SR173.0) : $\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}]$: 1975 (s), 1881 (s)



^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , SR173_2/10) :

$\delta = 7.73$ (d, 2H, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.1$ Hz, H5), 7.68 (d, 1H, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.1$ Hz, H5), 7.40 - 7.35 (m, 6H, H7, H9), 7.07 (dd, 3H, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 12.6$ Hz, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 4.8$ Hz, H8), 6.40 (d, 2H, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.1$ Hz, H4), 6.31 (d, 1H, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.1$ Hz, H4), 1.51 (s, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, CD_2Cl_2 , SR173_2/20) :

$\delta = 220.9$ (s, CO), 151.3 , 150.7 (s, C3), 137.2 , 137.0 (s, C5), 134.8 , 133.8 (s, C6), 129.7 , 129.3 , 127.3 , 127.2 , 127.1 , 127.0 (s, Thiophen- CH), 108.8 , 108.7 (s, C4), 35.5 (s, CH_3), $\text{W}\equiv\text{C}$ nicht detektiert

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135° , 50 MHz, CD_2Cl_2 , SR173_2/21) :

$\delta = 137.2$, 137.0 (+, C5), 129.8 , 129.4 , 127.8 , 127.3 , 127.2 , 127.1 (+, Thiophen- CH), 108.9 , 108.8 (+, C4), 35.6 (+, CH_3)

^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, CDCl_3 , SR173/12) :

$\delta = -2.5$

Massenspektrum (FD^+) :

m/z (rel. Int. %) = 726.2 (M^+ , 100 %)

Ergebnis :

Der Carbinkomplex $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{CH}_3]$ (**16b**) lässt sich aus dem entsprechenden Carbenkomplex durch Reaktion mit BBr_3 und KTp^{Tn} darstellen.

Versuch 6 : Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9b**) und $[(\text{Br})(\text{pz}^{\text{iPr}_2})_2(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10a**)

Ansatz 1 :

1.0 g	(2.0 mmol)	$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$
0.9 g	(2.0 mmol)	$\text{KTp}^{\text{iPr}_2}$
0.6 g	(2.2 mmol)	BBr_3

Durchführung :

Der Carbenkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ wird in 70 ml *n*-Pentan gelöst und das BBr_3 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zugespritzt. Nach 2 h bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel mit der Spritze entfernt und der verbleibende Feststoff bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in 60 ml THF gelöst. Nach Zugabe von $\text{KTp}^{\text{iPr}_2}$ erwärmt man über Nacht auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und die braune Substanz an Al_2O_3 chromatographiert. Mit Hexan kann das Produkt eluiert werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute : 0.38 g (0.47 mmol, 24 %) **9b** als orangefarbenes Pulver

Summenformel : $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{BN}_6\text{O}_2\text{W}$

IR (CH_2Cl_2 , SR227.2) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}]$: 1981 (s), 1877 (s)

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , SR227/10) :

δ = 7.27 (m, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.07 (m, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 5.91 (s, 2H, H4), 5.84 (s, 1H, H4), 3.97 (sept., 2H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.63 (sept., 1H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.51-3.32 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.28 (s, 3H, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 1.24 (d, 12H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (d, 6H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, 12H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (d, 6H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl_3 , SR227/11) :

δ = 277.4 (s, $\text{W}\equiv\text{C}$), 223.4 (s, CO), 163.3, 162.2 (s, C3), 156.3, 155.7 (s, C5), 147.6 (s, C^a), 137.3 (s, C^b), 129.1, 128.5 (s, Aromat- CH), 98.3, 98.1 (s, C4), 29.6, 29.4,

26.2 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 24.1, 24.0, 23.7, 23.6, 23.5, 23.4 (s, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 21.6 (s, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CDCl_3 , SR227/12) :

δ = 128.9, 128.3 (+, Aromat- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 98.1, 97.9 (+, C4), 29.4, 29.1, 26.0 (+, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 23.8, 23.4, 23.3 (+, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 21.4 (+, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, CDCl_3 , SR227/13) :

δ = -11.5

Massenspektrum (FAB⁺) :

m/z (rel. Int. %) = 808.4 (M^+ , 5 %), 752.4 ($\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$, 100 %)

Ansatz 2 :	0.9 g	(1.9 mmol)	$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$
	0.9 g	(2.0 mmol)	$\text{KTp}^{\text{iPr}_2}$
	0.6 g	(2.2 mmol)	BBr_3

Durchführung :

Die Reaktion wurde analog Versuch 1 durchgeführt.

Ausbeute : 0.40 g (0.55 mmol, 29 %) **10a** als orange-braunes Pulver

Summenformel : $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{BrN}_4\text{O}_2\text{W}$

IR (CH_2Cl_2 , SR 154.0) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}]$: 1984 (s), 1894 (s)

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , SR154/10) :

δ = 10.73 (s, 2H, NH), 7.19 (m, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.00 (m, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 5.88 (s, 3H, H4), 3.69 (sept., 2H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 2.85 (sept., 2H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 2.23 (s, 3H, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 1.21 (d, 6H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.13 (d, 6H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.12 (d, 6H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.86 (d, 6H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl_3 , SR154/14) :

$\delta = 267.7$ (s, $\text{W}\equiv\text{C}$), 220.8 (s, $\text{C}=\text{O}$), 162.4 , 151.9 (s, C3), 146.5 (s, C^a), 137.8 (s, C^b), 129.3 , 128.6 (s-Aromat- CH), 99.3 (s, C4), 28.8 , 25.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 , 22.4 , 21.9 , 21.6 , 21.5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CDCl_3 , SR154/15) :

$\delta = 129.7$, 129.0 (+, Aromat- CH), 99.7 (+, C4), 29.2 , 26.2 (+, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 , 22.9 , 22.3 , 22.1 , 22.0 (+, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)

Massenspektrum (FD^+) :

m/z (rel. Int. %) = 728.2 (M^+ , 100 %)

Ergebnis :

Der Carbinkomplex $[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9b**) lässt sich aus dem entsprechenden Carbenkomplex durch Reaktion mit BBr_3 und $\text{KTp}^{\text{iPr}_2}$ darstellen. Bei einem unter gleichen Bedingungen durchgeführten zweiten Ansatz kann nur der Carbinkomplex $[(\text{Br})(\text{pz}^{\text{iPr}_2})_2(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**10a**) isoliert werden.

Versuch 7 : Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**15a**)

Ansatz :	0.73 g	(1.6 mmol)	$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$
	0.50 g	(2.0 mmol)	BBr_3
	1.13 g	(1.6 mmol)	KTp^{Ph_2}

Durchführung :

Der Carbenkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ wird in 100 ml n-Pentan gelöst und das BBr_3 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zugespritzt. Nach 2 h bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel mit der Spritze entfernt und der verbleibende Feststoff bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in 100 ml THF gelöst. Nach Zugabe von KTp^{Ph_2} erwärmt man über Nacht auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und die braune Substanz an Al_2O_3 chromatographiert. Mit Hexan wird $\text{W}(\text{CO})_6$ abgetrennt und mit CH_2Cl_2 kann das Produkt eluiert werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute : 0.49 g (0.48 mmol, 30 %) als orangefarbenes Pulver

Summenformel : $C_{55}H_{41}BN_6O_2W$

IR (CH_2Cl_2 , SR60.14) :

$\nu_{CO}[cm^{-1}]$: 1973 (s), 1885 (s)

1H -NMR-Spektrum (200 MHz, $CDCl_3$, SR60/15) :

δ = 7.92-7.21 (m, 30H, Aromat-CH), 7.01 (m, $\equiv C-pC_6H_4CH_3$), 6.69 (s, 2H, H4), 6.66 (m, $\equiv C-pC_6H_4CH_3$), 6.59 (s, 1H, H4), 2.49 (s, 3H, $\equiv C-pC_6H_4CH_3$)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, $CDCl_3$, SR104/13) :

δ = 282.6 (s, $W\equiv C$), 221.6 (s, \underline{CO}), 157.7, 157.3 (s, C3), 150.9, 150.7 (s, C5), 146.4 (s, C^a), 137.2 (s, C^b), 134.5, 134.0, 131.9, 131.8 (s, C6, C7), 130.7-127.8 (m, Aromat-CH), 108.6, 108.5 (s, 4), 22.1 (s, $\equiv C-pC_6H_4CH_3$)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, $CDCl_3$, SR104/14) :

δ = 130.7 – 126.1 (+, Aromat-CH), 108.6, 108.5 (+, C4), 22.1 (+, $\equiv C-pC_6H_4CH_3$)

^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, $CDCl_3$, SR104_7/1) :

δ = -7.8

Massenspektrum (El^+) :

m/z (rel. Int. %) = 1012.0 (M^+ , 13 %), 956.0 ($M^+ - 2 CO$, 100 %)

Elementaranalyse : $C_{55}H_{41}N_6BO_2W$ (1012.29)

ber.: C 65.24, H 4.08, N 8.29

gef.: C 62.33, H 4.67, N 7.75

Ergebnis :

Der Carbinkomplex $[Tp^{Ph_2}(CO)_2W\equiv C-pC_6H_4CH_3]$ (**15a**) lässt sich aus dem entsprechenden Carbenkomplex durch Reaktion mit BBr_3 und KTp^{Ph_2} darstellen.

Versuch 8 : Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**15b**)

Ansatz :	1.55 g	(4.2 mmol)	$[(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$
	1.57 g	(6.0 mmol)	BBr_3
	3.00 g	(1.6 mmol)	KTp^{Ph_2}

Durchführung :

Der Carbenkomplex $[(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{C}(\text{OMe})-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ wird in 100 ml *n*-Pentan gelöst und das BBr_3 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zugespritzt. Nach 2 h bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel mit der Spritze entfernt und der verbleibende Feststoff bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in 100 ml THF gelöst. Nach Zugabe von KTp^{Ph_2} erwärmt man über Nacht auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und die braune Substanz an Al_2O_3 chromatographiert. Nach Abtrennen von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit *n*-Hexan kann das Produkt als orangefarbene Bande mit Hexan: CH_2Cl_2 1:1 eluiert werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute : 1.48 g (1.6 mmol, 38 %) als orangefarbenes Pulver

Summenformel : $\text{C}_{55}\text{H}_{41}\text{BMoN}_6\text{O}_2$

IR (CH_2Cl_2 , SR102.6) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}]$: 1986 (s), 1904 (s)

 ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CD_2Cl_2 , SR102_1/10) :

δ = 7.70-6.96 (m, 30H, Aromat-CH), 6.83 (m, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.52 (m, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.44 (s, 2H, H4), 6.36 (s, 1H, H4), 2.27 (s, 3H, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, CD_2Cl_2 , SR102_1/12) :

δ = 292.6 (s, $\text{Mo}\equiv\text{C}$), 223.7 (s, CO), 157.1, 157.0 (s, C3), 151.1, 151.0 (s, C5), 142.8 (s, C^a), 138.7 (s, C^b), 134.6, 134.2, 131.8 (s, C6, C7), 130.5-127.8 (m, Aromat-CH), 108.3, 108.1 (s, C4), 21.7 (s, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CD_2Cl_2 , SR102_1/13) :

δ = 130.5-127.9 (+, Aromat-CH), 108.3, 108.2 (+, C4), 21.7 (+, $\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)

^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, CD_2Cl_2 , SR102_1/11) :

$\delta = -7.6$

Massenspektrum (FD^+) :

m/z (rel. Int. %) = 926.3 (M^+ , 100 %)

Massenspektrum ($\text{FAB}^+\text{-HR}$) :

m/z (rel. Int. %) = ber. 926.2438, gef. 926.2407 (für $\text{C}_{55}\text{H}_{41}\text{BN}_6\text{O}_2^{98}\text{Mo}$)

Elementaranalyse : $\text{C}_{55}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{BO}_2\text{Mo}$ (924.72)

ber.: C 71.43, H 4.47, N 9.09

gef.: C 70.31, H 5.36, N 8.20

Ergebnis :

Der Carbinkomplex $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**15b**) lässt sich aus dem entsprechenden Carbenkomplex durch Reaktion mit BBr_3 und KTp^{Ph_2} darstellen.

6.2.2 Hydroborierungsreaktionen

Versuch 9 : Hydroborierungsreaktionen mit $(\text{HBET}_2)_2$

Ansätze :

		$(\text{HBET}_2)_2$	1.) 60°C	2.) R.T. ^a
a) 9a	0.24 g (0.35 mmol)	0.11 g (0.79 mmol)	4h	1d
b) 12	0.22 g (0.30 mmol)	0.11 g (0.79 mmol)	4h	-
c) 14	0.11 g (0.14 mmol)	0.04 g (0.31 mmol)	4h	2d
d) 15a	0.38 g (0.38 mmol)	0.11 g (0.79 mmol)	4h	-
e) 15b	0.12 g (0.13 mmol)	0.03 g (0.21 mmol)	2h	14h
f) 16a	0.10 g (0.13 mmol)	0.05 g (0.38 mmol)	5h	-

^aR.T. = Raumtemperatur

Zur Lösung der Carbinkomplexe in Toluol wird das Boran gegeben und auf 60°C erhitzt. Es wird teilweise bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Reaktion wird IR-

spektroskopisch verfolgt. Sobald die Banden der Eduktverbindungen verschwunden sind wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mehrmals mit *n*-Pentan bzw. *n*-Hexan gewaschen.

	IR-Spektrum [Toluol] aus Reaktionslösung	¹¹ B-NMR-Spektrum (64.2 MHz)
a) 9a	1902 (s), 1823 (s) (SR88.4)	– ^a
b) 12	– ^a	– ^a
c) 14	1905 (s), 1826 (s) (SR 87.2)	– ^a
d) 15a	– ^a	– ^a
e) 15b	1910 (s), 1827 (s) (SR105.6) ^b	– ^a
f) 16a	1905 (s), 1823 (s) (SR69.11)	84.3 (br), 53.7, -2.8 (SR69_2/11)

^akeine Daten erhalten, ^bin CH₂Cl₂

Ergebnis :

Während bei der Umsetzung mit **15a** kann Reaktion beobachtet werden kann, tritt mit **12** Zersetzung des Eduktes ein. Die Carbinkomplexe **9a**, **14**, **15b** und **16a** reagieren unter den gegebenen Reaktionsbedingungen mit (HB₂Ph)₂. Aus der Reaktionslösung gemessene IR-Spektren deuten daraufhin, daß die gesuchten Borylmetallkomplexe entstanden sein könnten. Isolierung der Verbindungen durch Entfernen des Lösungsmittels führt zur Zersetzung.

Versuch 10 : Umsetzung von [Tp^{iPr}(CO)₂W≡C-*p*C₆H₄CH₃] (**9a**) mit (H₂BPh)₂

Ansatz :

0.11 g	(0.16 mmol)	9a
0.05 g	(0.28 mmol)	(H ₂ BPh) ₂

Durchführung :

Zur Lösung von $[\text{Tp}^{\text{iPr}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9a**) in 60 ml Toluol wird das Boran gegeben und 1d bei Raumtemperatur gerührt, bis die Banden des Eduktkomplexes im IR-Spektrum verschwunden sind. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen.

IR (CH_2Cl_2 , SR88.4 [aus Reaktionslösung]) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}] = 1910 \text{ (s)}, 1832 \text{ (s)}$

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von $[\text{Tp}^{\text{iPr}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**9a**) mit $(\text{H}_2\text{BPh})_2$ kann IR-spektroskopisch im Reaktionsgemisch die Bildung des gewünschten Borylmetallkomplexes beobachtet werden. Beim Entfernen des Lösungsmittels kommt es zur Zersetzung des Produktes.

Versuch 11 : Umsetzung von $[\text{Tp}^{\text{tBu}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**12**) mit $(\text{H}_2\text{BPh})_2$

Ansatz :	0.23 g	(0.32 mmol)	12
	0.12 g	(0.62 mmol)	$(\text{H}_2\text{BPh})_2$

Durchführung :

Analog Versuch 10

Ergebnis :

Die Reaktion von $[\text{Tp}^{\text{tBu}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ (**12**) mit $(\text{H}_2\text{BPh})_2$ führt zur Zersetzung des Eduktes. Im IR-Spektrum können keine Banden mehr detektiert werden.

Versuch 12 : Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{Tn}}(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ (**19**)

Ansatz :	0.15 g	(0.18 mmol)	16a
	0.05 g	(0.28 mmol)	$(\text{H}_2\text{BPh})_2$

Durchführung :

Analog Versuch 10

Ausbeute : 0.13 g (0.15 mmol, 83%) als gelbes Pulver**Summenformel :** $C_{37}H_{30}B_2N_6O_2S_3W$ **IR (CH₂Cl₂, SR90.7) :** $\nu_{CO}[cm^{-1}] = 1906 (s), 1823 (s)$ **¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CD₂Cl₂, SR90_2/10) :**

$\delta = 7.93$ (dd, 1H, $^3J(^1H^1H) = 3.6$ Hz, $^3J(^1H^1H) = 1.1$ Hz, H7 oder H9), 7.88 (d, 1H, $^3J(^1H^1H) = 2.4$ Hz, H5), 7.86 (d, 2H, $^3J(^1H^1H) = 2.2$ Hz, H5), 7.60 (dd, 1H, $^3J(^1H^1H) = 5.2$ Hz, $^3J(^1H^1H) = 1.1$ Hz, H7 oder H9), 7.33 (dd, 1H, $^3J(^1H^1H) = 5.0$ Hz, $^3J(^1H^1H) = 3.6$ Hz, H8), $7.22 - 7.12$ (m, 9H, Aromat-CH, H7, H9), 6.73 (dd, 2H, $^3J(^1H^1H) = 5.2$ Hz, $^3J(^1H^1H) = 3.6$ Hz, H8), 6.54 (m, CH₂-pC₆H₄CH₃), 6.54 (d, 1H, $^3J(^1H^1H) = 2.4$ Hz, H4), 6.32 (d, 2H, $^3J(^1H^1H) = 2.4$ Hz, H4), 6.23 (m, CH₂-pC₆H₄CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₂-pC₆H₄CH₃), 1.98 (s, 2H, CH₂-pC₆H₄CH₃)

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (50 MHz, CD₂Cl₂, SR90_2/12) :

$\delta = 220.1$ (s, CO), 153.8 , 151.1 (s, C3), $137.8 - 127.2$ (s, C5, C6, Aromat-CH, Thiophen-CH, C^a, C^b), 110.9 , 110.7 (s, C4), 20.9 (s, CH₂-pC₆H₄CH₃), -17.7 (br, CH₂-pC₆H₄CH₃, $b_{1/2} = 10$ Hz)

¹¹B-NMR-Spektrum (64.2 MHz, CD₂Cl₂, SR90_2/11) : $\delta = 84.6$ (br), -3.3 **Massenspektrum (EI⁺) :** m/z (rel. Int. %) = 864.2 (M⁺-CO, 10 %)**Ergebnis :**

Der Carbinkomplex **16a** setzt sich mit (H₂BPh)₂ zum Borylkomplex [Tp^{Tn}(CO)₂W{B(C₆H₅)(CH₂-pC₆H₄CH₃)}] (**19**) in guten Ausbeuten um.

Versuch 13 : Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)\}]$ (**17**)

Ansatz : 0.73 g (0.95 mmol) **14**
0.30 g (1.70 mmol) $(\text{H}_2\text{BPh})_2$

Ausbeute : 0.78 g (0.91 mmol, 96%) als gelbes Pulver

Summenformel : $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{W}$

IR (Toluol, SR277.3) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}] = 1911 (\text{s}), 1832 (\text{s})$

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CD_2Cl_2 , SR277/1) :

$\delta = 8.29\text{-}6.03$ (m, $\sim 25\text{H}$, Aromat- CH), 7.93 (d, 1H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.3 \text{ Hz}$, H5), 7.90 (d, 2H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.3 \text{ Hz}$, H5), 6.46 (d, 1H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.3 \text{ Hz}$, H4), 6.26 (d, 2H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.2 \text{ Hz}$, H4), 1.77 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CD_2Cl_2 , 180K, SR277/86) :

$\delta = 8.22\text{-}6.09$ (m, Aromat- CH , Pyrazol- CH), 1.90 (br, d, 1H, $^2\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) \approx 13 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 1.00 (br, d, 1H, $^2\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) \approx 13 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, CD_2Cl_2 , SR277_5/21) :

$\delta = 219.9$ (s, CO), 161.1, 158.4 (s, C3), 138.9 (s, C^{a}), 137.4 (s, Aromat- CH), 137.0, 136.9 (s, C5), 135.9, 134.3 (s, Aromat- CH), 133.9, 132.8 (s, C6), 131.7, 130.0, 129.9, 129.3, 128.9, 128.6, 128.3, 127.9, 127.5, 126.9, 124.1 (s, Aromat- CH), 109.2 (s, C4), -16.8 (br, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $b_{1/2} = 10 \text{ Hz}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CD_2Cl_2 , SR277_5/22) :

$\delta = 137.5$ (+, Aromat- CH), 137.1, 136.9 (+, C5), 135.9-124.2 (+, Aromat- CH), 109.2 (+, C4), -16.7 (-, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)

^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, CD_2Cl_2 , SR277/110) :

$\delta = 78.5$ (br), -2.8

Massenspektrum (FAB⁺-HR) :

m/z (rel. Int. %) = ber. 860.2439, gef. 860.2472 (für $C_{42}H_{34}B_2N_6O_2^{184}W$)

Ergebnis :

$[Tp^{Ph}(CO)_2W\{B(C_6H_5)(CH_2-C_6H_5)\}]$ (**17**) lässt sich durch Reaktion von **14** mit $(H_2BPh)_2$ in nahezu quantitativer Ausbeute darstellen.

Versuch 14 : Darstellung von $[Tp^{Ph_2}(CO)_2W\{B(C_6H_5)(CH_2-pC_6H_4CH_3)\}]$ (**18a**)

Ansatz :	0.20 g	(0.19 mmol)	15a
	0.05 g	(0.28 mmol)	$(H_2BPh)_2$

Durchführung :

Analog Versuch 10

Ausbeute : 0.17 g (0.15 mmol, 79%) als gelber Feststoff

Summenformel : $C_{61}H_{48}B_2N_6O_2W$

IR (Toluol, SR119.1) :

$\nu_{CO}[cm^{-1}] = 1907$ (s), 1829 (s)

¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CD₂Cl₂, SR119/10) :

$\delta = 7.90-6.92$ (m, ~35H, Aromat-CH), 6.51 (s, 1H, H4), 6.39 (m, $CH_2-pC_6H_4CH_3$), 6.31 (s, 2H, H4), 6.02 (m, $CH_2-pC_6H_4CH_3$), 2.12 (s, 3H, $CH_2-pC_6H_4CH_3$), 1.85 (s, 2H, $CH_2-pC_6H_4CH_3$)

¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CD₂Cl₂, 190K, SR119/39) :

$\delta = 8.05-6.17$ (m, Aromat-CH), 2.23 (br, d, 1H, $^2J(^1H^1H) \approx 14$ Hz, $CH_2-pC_6H_4CH_3$), 2.03 (s, 3H, $CH_2-pC_6H_4CH_3$), 0.97 (br, d, 1H, $^2J(^1H^1H) \approx 14$ Hz, $CH_2-pC_6H_4CH_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, CD_2Cl_2 , SR119_9/12) :

$\delta = 160.4, 157.7, 150.9, 150.7$ (s, C3, C5), 137.1, 135.7, 134.1, 133.4, 132.9, 131.7, 131.3 ($\text{C}^{\text{a}}, \text{C}^{\text{b}}, \text{C3}, \text{C5}$. C6, C7, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)$ [quart.]), 131.9, 130.9-126.9 (s, Aromat- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 110.5, 110.4 (s, C4), 20.8 (s, $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{H}_3$), CO nicht detektiert, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ nicht detektiert

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CD_2Cl_2 , SR119_9/13) :

$\delta = 137.1 - 127.0$ (+, Aromat- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 110.4, 110.3 (+, C4), 20.9 (+, $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ nicht detektiert

Massenspektrum (FD^+) :

m/z (rel. Int. %) = 1101.4 (M^+ , 100 %)

Massenspektrum ($\text{FAB}^+\text{-HR}$) :

m/z (rel. Int. %) = ber. 1102.3534, gef. 1102.3369 für $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2$ ^{184}W

Ergebnis :

Durch Umsetzung von **15a** mit $(\text{H}_2\text{BPh})_2$ lässt sich $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{W}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ (**18a**) in guten Ausbeuten synthetisieren.

Versuch 15: Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{Mo}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ (**18b**)

Ansatz :	0.26 g	(0.28 mmol)	15b
	0.06 g	(0.36 mmol)	$(\text{H}_2\text{BPh})_2$

Durchführung :

Reaktionszeit 3d, sonst analog Versuch 10

Ausbeute : 0.25 g (0.25 mmol, 89%) als gelbes Pulver

Summenformel : $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Mo}$

IR (Toluol, SR119.1) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}] = 1919$ (s), 1841 (s)

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CD_2Cl_2 , SR111/10) :

$\delta = 8.28\text{--}6.75$ (m, $\sim 35\text{H}$, Aromat-CH), 6.46 (s, 1H, H4), 6.42 (m, $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.27 (s, 2H, H4), 6.07 (m, $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 2.36 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 2.14 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, CD_2Cl_2 , SR111_1/31) :

$\delta = 225.8$ (s, CO), 160.1, 157.6, 151.2, 151.0 (s, C3, C5), 136.5, 135.9 (s, Aromat-CH), 135.4, 134.2, 133.5, 133.4, 131.6 (C1, C2, C6, C7, B(C_6H_5) [quart.]), 133.1–127.1 (s, Aromat-CH), 110.3, 109.9 (s, C4), 20.9 (s, $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ nicht detektiert

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CD_2Cl_2 , SR111_1/13) :

$\delta = 136.5 - 127.1$ (+, Aromat-CH), 110.3, 109.9 (+, C4), 20.9 (+, $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ nicht detektiert

 ^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, CD_2Cl_2 , SR111_5/21) :

$\delta = 79.4$ (br), -6.9

Massenspektrum (FD⁺) :

m/z (rel. Int. %) = 1015.4 (M^+ , 100 %)

Ergebnis :

Der Carbinkomplex **15b** reagiert mit $(\text{H}_2\text{BPh})_2$ in guten Ausbeuten zu $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}(\text{CO})_2\text{Mo}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}]$ (**18b**).

6.2.3 Synthese von Komplexen des Typs $[\text{Tp}^{\text{b}}(\text{CO})_3\text{M}(\text{CH}_3)]$ **Versuch 16 :** Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{b}}(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_3)]$ (**20a**)

Ansatz :	5.0 g	(14.0 mmol)	$\text{W}(\text{CO})_6$
	4.7 g	(14.0 mmol)	KTpb'
	3.0 g	(21.0 mmol)	CH_3I

Durchführung :

W(CO)₆ und KTpb' werden in 130 ml DMF suspendiert und auf 110 °C erhitzt, bis keine CO-Entwicklung mehr erkennbar ist. Es wird auf 70 °C abgekühlt und das CH₃I zugespritzt. Nach 3 h bei dieser Temperatur wird auf Raumtemperatur abgekühlt, etwas Eis hinzugegeben und abgefrittet. Anschließend wird bei -20 °C an Al₂O₃ mit CH₂Cl₂ chromatographiert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute : 2.9 g (5.0 mmol, 36 %) als rotes Pulver

Summenformel : C₁₉H₂₅BN₆O₃W

IR (CH₂Cl₂, SR75.2) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}] = 1953 \text{ (s)}, 1831 \text{ (s)}$

¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃, SR75_u/10) :

$\delta = 5.85 \text{ (s, 1H, pz-CH)}, 5.80 \text{ (s, 2H, pz-CH)}, 3.25 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{)}, 2.39 \text{ (s, 3H, pz-CH}_3\text{)}, 2.35 \text{ (s, 6H, pz-CH}_3\text{)}, 2.28 \text{ (s, 3H, pz-CH}_3\text{)}, 2.09 \text{ (s, 6H, pz-CH}_3\text{)}$

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl₃, SR75_u/12) :

$\delta = 248.0, 228.3 \text{ (s, CO)}, 153.0, 151.8, 145.7, 143.9 \text{ (s, pz-C(CH}_3\text{))}, 107.2, 106.9 \text{ (s, pz-CH)}, 27.4 \text{ (s, CH}_3\text{)}, 16.1, 13.5, 13.1, 12.4 \text{ (s, pz-CH}_3\text{)}$

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CDCl₃, SR75_u/13) :

$\delta = 107.6, 107.3 \text{ (+, pz-CH)}, 27.8 \text{ (+, CH}_3\text{)}, 16.5, 13.9, 13.5, 12.9 \text{ (+, pz-CH}_3\text{)}$

¹¹B-NMR-Spektrum (64.2 MHz, CDCl₃, SR75_u/11) :

$\delta = -10.4$

Massenspektrum (Cl⁺) :

$m/z \text{ (rel. Int. \%)} = 580.2 \text{ (M}^+, 100 \%)$

Elementaranalyse : C₁₉H₂₅N₆BO₃W (580.16)

ber.: C 39.34, H 4.34, N 14.49

gef.: C 37.30, H 4.35, N 14.14

Ergebnis :

Die Verbindung $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_3)]$ (**20a**) lässt sich aus $\text{W}(\text{CO})_6$ durch Reaktion mit KTpb' und CH_3I darstellen.

Versuch 17 : Darstellung von $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3)]$ (**20b**)

Ansatz :	4.0 g	(15.0 mmol)	$\text{Mo}(\text{CO})_6$
	5.1 g	(15.0 mmol)	KTpb'
	3.3 g	(23.0 mmol)	CH_3I

Durchführung :

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ und KTpb' werden in 140 ml DMF suspendiert und auf 110 °C erhitzt, bis keine CO-Entwicklung mehr erkennbar ist. Es wird auf 70 °C abgekühlt und das CH_3I zugespritzt. Nach 3 h bei dieser Temperatur wird auf Raumtemperatur abgekühlt, etwas Eis hinzugegeben und abfiltriert. Das erhaltene Produkt wird dreimal mit *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute : 2.86 g (5.8 mmol, 39 %) als rotes Pulver

Summenformel : $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{BN}_6\text{O}_3\text{Mo}$

IR (CH_2Cl_2 , SR82.1) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}]$: 1967 (s), 1847(s)

 ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , SRMOCP/1):

δ = 5.78 (s, 1H, pz-CH), 5.72 (s, 2H, pz-CH), 3.24 (s, 3H, CH₃), 2.36 (s, 3H, pz-CH₃), 2.32 (s, 6H, pz-CH₃), 2.17 (s, 3H, pz-CH₃), 1.99 (s, 6H, pz-CH₃)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl_3 , SRMOCP/11) :

δ = 251.1, 231.2 (s, CO), 152.3, 151.1, 146.0, 143.9 (s, pz-C(CH₃)), 106.9, 106.4 (s, pz-CH), 27.8 (s, CH₃), 15.1, 13.2, 13.1, 12.4 (s, pz-CH₃)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CD_2Cl_2 , SR82_5/21) :

$\delta = 107.4, 106.8 (+, \text{pz-}\underline{\text{C}}\text{H}), 28.2 (+, \underline{\text{C}}\text{H}_3), 15.2, 13.4, 12.7 (+, \text{pz-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)$

^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, CD_2Cl_2 , SR82_5/12) :

$\delta = -9.2 (\text{d}, {}^1J(^1\text{H}^{11}\text{B}) = 100.9 \text{ Hz})$

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (64.2 MHz, CD_2Cl_2 , SR82_5/13) :

$\delta = -9.3$

Massenspektrum (FD^+) :

m/z (rel. Int. %) = 494.0 (M^+ , 100 %)

Ergebnis :

Die Verbindung $[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3)]$ (**20b**) lässt sich aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ durch Reaktion mit KTpb' und CH_3I darstellen.

6.2.4 Synthese der Tetrarhodiumcarbonylcluster

Versuch 18 : Darstellung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (**35**)

a.) aus $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) und $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$

Ansatz :	0.19 g	(0.24 mmol)	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$
	0.07 g	(0.24 mmol)	$[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$

Durchführung :

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) und $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ werden in 60 ml Toluol gelöst und 1 h unter Rückfluß gerührt. Es wird von wenig Ungelöstem abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird noch zwei Mal mit wenig Toluol gewaschen.

Ausbeute : 0.11 g (0.14 mmol, 59%) als schwarzes Pulver

b.) aus $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) und cod

Ansatz :	0.28 g	(0.36 mmol)	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$
	0.38 g	(3.50 mmol)	Cyclooctadien (cod)

Durchführung :

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) und cod werden in 40 ml Toluol gelöst und 3 h unter Rückfluß gerührt. Es wird von wenig Ungelöstem abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Toluol erhält man analysenreine, schwarze Kristalle, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute : 0.20 g (0.25 mmol, 69 %) als schwarzes Pulver

Summenformel : $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Rh}_4$

IR (Toluol, SR187.1) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}]$: 2028 (sh), 2006 (s), 1993 (s), 1766 (m, br), 1741 (m, br)

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , SR187_1/10):

δ = 5.16 (s, 4H, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$, $\underline{\text{CH}}$), 4.92 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 2.73-2.52 (m, 8H, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$, $\underline{\text{CH}_2}$)

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, C_6D_6 , SR187_5/10) :

δ = 5.34 (s, 4H, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$, $\underline{\text{CH}}$), 4.28 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 2.47-2.00 (m, 8H, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$, $\underline{\text{CH}_2}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, C_6D_6 , SR187_5/25) :

δ = 228.0 (m, $\mu_3\text{-}\underline{\text{CO}}$), 186.9 (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 93 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CO}}$), 91.7 (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 10 \text{ Hz}$, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$, $\underline{\text{CH}}$), 70.9 (q, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 1 \text{ Hz}$, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 32.1 (s, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$, $\underline{\text{CH}_2}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, C_6D_6 , SR187_5/26) :

δ = 91.8 (+, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$, $\underline{\text{CH}}$), 71.0 (+, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 32.2 (-, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$, $\underline{\text{CH}_2}$)

Massenspektrum (FD⁺) :

m/z (rel. Int. %) = 792.0 (M^+ , 100 %)

Massenspektrum (FAB⁺-HR) : $C_{22}H_{20}O_6Rh_4$

m/z (rel. Int. %) = ber. 791.7480, gef. 791.7432

Ergebnis :

Durch Reaktion von $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (**24**) und cod lässt sich die Verbindung $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_{12})]$ (**35**) in guten Ausbeuten synthetisieren.

Versuch 19 : Darstellung von $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\mu_2-\eta^4:\eta^4-C_8H_8)Co(Cp^*)]$ (**36**)

Ansatz :	0.29 g	(0.38 mmol)	$[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$
	0.12 g	(0.5 mmol)	$[Cp^*Co(C_2H_4)_2]$

Durchführung :

$[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (**24**) und $[Cp^*Co(C_2H_4)_2]$ werden in 50 ml Toluol gelöst und 30 min unter Rückfluß gerührt. Es wird von wenig Ungelöstem abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird dreimal mit *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute : 0.31 g (0.32 mmol, 84 %) als schwarzes Pulver

Summenformel : $C_{32}H_{31}CoO_6Rh_4$

IR (Toluol, SR211.1) :

$\nu_{CO}[cm^{-1}]$: 2002 (s), 1985 (s), 1748 (br)

¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃, SR195/10) :

δ = 5.68 (s, 4H, $\eta^4-C_8H_8$, Rh-CH), 4.83 (s, 8H, $\mu_3-C_8H_8$), 3.48 (s, 4H, $\eta^4-C_8H_8$, Co-CH), 1.55 (s, 15H, CH₃)

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, C_6D_6 , SR211/10) :

$\delta = 6.11$ (s, 4H, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, Rh- $\underline{\text{CH}}$), 4.28 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 3.24 (s, 4H, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, Co- $\underline{\text{CH}}$), 1.17 (s, 15H, $\underline{\text{CH}_3}$)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, C_6D_6 , SR211/20) :

$\delta = 102.6$ (d, $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 8.3$ Hz, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, Rh- $\underline{\text{CH}}$), 92.9 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 80.9 (s, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, Co- $\underline{\text{CH}}$), 70.6 (s, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 8.9 (s, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}_3})_5$), CO nicht detektiert

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, C_6D_6 , SR211/21) :

$\delta = 102.8$ (+, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, Rh- $\underline{\text{CH}}$), 81.1 (+, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, Co- $\underline{\text{CH}}$), 70.8 (+, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 9.1 (+, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}_3})_5$)

Massenspektrum (FD^+) :

m/z (rel. Int. %) = 981.8 (M^+ , 100 %)

Massenspektrum ($\text{FAB}^+\text{-HR}$) :

m/z (rel. Int. %) = ber. 981.7673, gef. 981.7707

Ergebnis :

Durch Reaktion von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (24) und $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ lässt sich die Verbindung $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\text{Cp}^*)]$ (36) in guten Ausbeuten synthetisieren.

Versuch 20 : Darstellung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (37)

Ansatz :	0.23 g	(0.29 mmol)	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$
	0.11 g	(0.29 mmol)	$[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$
	0.05 g	(0.58 mmol)	NaCp

Durchführung :

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (24) und $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (40) werden in 70 ml Toluol gelöst und 3.5h unter Rückfluß zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen auf

Raumtemperatur wird das NaCp zugegeben und 3h gerührt. Es wird von Ungelöstem abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird drei Mal mit *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute : 0.12 g (0.13 mmol, 45 %) als schwarzes Pulver

Summenformel: $C_{27}H_{21}O_6Rh_5$

IR (Toluol, SR270.0) :

$\nu_{CO}[cm^{-1}] = 2024$ (sh), 2006 (s), 1991 (s), 1767 (s), 1742 (s)

1H -NMR-Spektrum (200 MHz, $CDCl_3$, SR270/10):

$\delta = 5.66$ (s, 4H, $\eta^4-C_8H_8$, $Rh_{ap}-CH$), 5.19 (s, 5H, C_5H_5), 4.95 (s, 4H, $\eta^4-C_8H_8$, $Rh_{Cp}-CH$), 4.86 (s, 8H, $\mu_3-C_8H_8$)

1H -NMR-Spektrum (200 MHz, C_6D_6 , SR270_8/10):

$\delta = 6.05$ (s, 4H, $\eta^4-C_8H_8$, $Rh_{ap}-CH$), 4.64 (s, 4H, $\eta^4-C_8H_8$, $Rh_{Cp}-CH$), 4.62 (s, 5H, C_5H_5), 4.23 (s, 8H, $\mu_3-C_8H_8$)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, $CDCl_3$, 11162001/12) :

$\delta = 100.3$ (d, $^1J(^{103}Rh^{13}C) = 8.0$ Hz, $\eta^4-C_8H_8$, $Rh_{ap}-CH$), 87.5 (d, $^1J(^{103}Rh^{13}C) = 3.7$ Hz, C_5H_5), 71.7 (d, $^1J(^{103}Rh^{13}C) = 12.5$ Hz, $\eta^4-C_8H_8$, $Rh_{Cp}-CH$), 70.9 (s, $\mu_3-C_8H_8$), CO nicht detektiert

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, $CDCl_3$, 11162001/13) :

$\delta = 100.1$ (d, $^1J(^{103}Rh^{13}C) = 7.6$ Hz, $\eta^4-C_8H_8$, $Rh_{ap}-CH$), 87.3 (d, $^1J(^{103}Rh^{13}C) = 3.6$ Hz, C_5H_5), 71.4 (d, $^1J(^{103}Rh^{13}C) = 12.0$ Hz, $\eta^4-C_8H_8$, $Rh_{Cp}-CH$), 70.7 (s, $\mu_3-C_8H_8$)

Massenspektrum (FD⁺) :

m/z (rel. Int. %) = 955.4 (M^+ , 100 %)

Massenspektrum (FAB⁺-HR) :

m/z (rel. Int. %) = ber. 955.6613, gef. 955.6622

Ergebnis :

Durch Umsetzung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) mit $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (**40**) und NaCp kann $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Rh}(\text{Cp})]$ (**37**) dargestellt werden.

Versuch 21 : Darstellung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**38**)

Ansatz :	0.29 g	(0.37 mmol)	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$
	0.25 g	(0.37 mmol)	$[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$
	0.07 g	(0.74 mmol)	NaCp

Durchführung :

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) und $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (**41**) werden 70 ml Toluol gelöst und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das NaCp wird zugegeben und weitere 2 h gerührt. Es wird von wenig Ungelöstem abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die erhaltene schwarze Substanz wird an Al_2O_3 chromatographiert. Mit *n*-Hexan werden nicht näher charakterisierte Nebenprodukte abgetrennt. Das Produkt wird mit CH_2Cl_2 eluiert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute : 0.14 g (0.13 mmol, 35 %) als braunes Pulver

Summenformel : $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{IrO}_6\text{Rh}_4$

IR (Toluol, SR288_3) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}] = 2010 (\text{s}), 1990 (\text{s}), 1754 (\text{br})$

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , SR288_1/20) :

$\delta = 5.79 (\text{s}, 4\text{H}, \eta^4\text{-C}_8\text{H}_8, \text{Rh-CH})$, $5.29 (\text{s}, 4\text{H}, \eta^4\text{-C}_8\text{H}_8, \text{Ir-CH})$, $5.24 (\text{s}, 5\text{H}, \text{C}_5\text{H}_5)$, $4.86 (\text{s}, 8\text{H}, \mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)$

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, C_6D_6 , SRIR/10) :

$\delta = 6.25$ (s, 4H, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, Rh- $\underline{\text{CH}}$), 5.03 (s, 4H, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, Ir- $\underline{\text{CH}}$), 4.49 (s, 5H, C_5H_5), 4.25 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl_3 , SR288_2/10) :

$\delta = 101.8$ (d, $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 8.1$ Hz, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, Rh- $\underline{\text{CH}}$), 83.3 (s, C_5H_5), 70.8 (s, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 55.6 (s, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, Ir- $\underline{\text{CH}}$), CO nicht detektiert

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CDCl_3 , SR288_2/11) :

$\delta = 101.8$ (+, $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 8.4$ Hz, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, Rh- $\underline{\text{CH}}$), 83.3 (+, C_5H_5), 70.8 (+, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 55.6 (+, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, Ir- $\underline{\text{CH}}$)

Massenspektrum (FD⁺) :

m/z (rel. Int. %) = 1045.9 (M^+ , 100 %)

Massenspektrum (FAB⁺-HR) :

m/z (rel. Int. %) = ber. 1045.7188, gef. 1045.7056 (für $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{Rh}_4^{193}\text{Ir}$)

Ergebnis:

Durch Umsetzung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) mit $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (**41**) und NaCp kann $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{-}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**38**) dargestellt werden.

Versuch 22 : Darstellung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{-}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**42**)

Ansatz :	0.19 g	(0.24 mmol)	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$
	0.13 g	(0.13 mmol)	$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]$
	0.84 g	(7.6 mmol)	C_8H_{14}

Durchführung :

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) und C_8H_{14} werden in 70 ml Toluol gelöst und auf -50°C abgekühlt. Nach Zugabe von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]$ wird langsam erwärmt. Ab 0°C ist im IR-Spektrum der Beginn der Reaktion erkennbar. Es wird über Nacht bei

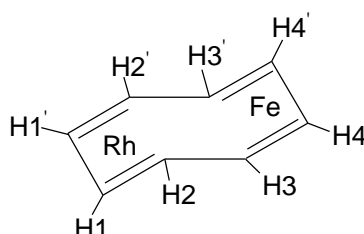
Raumtemperatur gerührt und anschließend von wenig Ungelöstem abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird an Al_2O_3 (Hexan) chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 kann eine schwarz-braune Substanz eluiert werden.

Ausbeute : 0.08 g (0.08 mmol, 33 %) als schwarz-braunes Pulver

Summenformel : $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{FeO}_9\text{Rh}_4$

IR (Toluol, SR289.7) :

$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}] = 2048 \text{ (s)}, 1999 \text{ (br)}, 1752 \text{ (br)}$



^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , SR289y/10) :

$\delta = 6.01 \text{ (m, 2H, H1)}, 5.70 \text{ (m, 2H, H4)}, 4.92 \text{ (m, 2H, H2)}, 4.88 \text{ (s, 8H, } \mu_3\text{-C}_8\text{H}_8\text{)}, 3.46 \text{ (m, 2H, H3)}$

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, C_6D_6 , SRFE2/10) :

$\delta = 6.14 \text{ (m, 2H, H1)}, 5.57 \text{ (m, 2H, H4)}, 5.05 \text{ (m, 2H, H2)}, 4.15 \text{ (s, 8H, } \mu_3\text{-C}_8\text{H}_8\text{)}, 2.86 \text{ (m, 2H, H3)}$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl_3 , SRFE/31) :

$\delta = 100.2 \text{ (d, } ^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 4.2 \text{ Hz, } \eta^4\text{-C}_8\text{H}_8, \text{ C1)}, 93.1 \text{ (s, } \eta^4\text{-C}_8\text{H}_8, \text{ C4)}, 77.2 \text{ (m, C2)}, 70.8 \text{ (s, } \mu_3\text{-C}_8\text{H}_8\text{)}, 54.5 \text{ (s, } \eta^4\text{-C}_8\text{H}_8, \text{ C3)}, \text{ CO nicht detektiert}$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 135°, 50 MHz, CDCl_3 , SR289_1/12) :

$\delta = 100.7 \text{ (+, } ^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 4.0 \text{ Hz, } \eta^4\text{-C}_8\text{H}_8, \text{ C1)}, 93.6 \text{ (+, } \eta^4\text{-C}_8\text{H}_8, \text{ C4)}, 77.8 \text{ (+, } ^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 2.6 \text{ Hz, } \eta^4\text{-C}_8\text{H}_8, \text{ C2)}, 71.6 \text{ (+, } \mu_3\text{-C}_8\text{H}_8\text{)}, 55.0 \text{ (+, } \eta^4\text{-C}_8\text{H}_8, \text{ C3)}$

Massenspektrum (FD⁺) :

$m/z \text{ (rel. Int. \%)} = 927.9 \text{ (M}^+, 100 \text{ \%)}$

Massenspektrum (FAB⁺-HR) :

m/z (rel. Int. %) = ber. 928.6442, gef. 928.6478 (für C₂₅H₁₇FeO₉Rh₄ ≡ [M⁺+H])

Ergebnis:

Durch Umsetzung von [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₈H₈)] (**24**) mit [Fe(CO)₃(C₈H₁₄)₂] kann [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(μ₂-η⁴:η⁴-C₈H₈)Fe(CO)₃] (**42**) in mäßiger Ausbeute dargestellt werden.

7. ABKÜRZUNGEN

ber.	berechent		
br	breit		
^t Bu	<i>tertiär</i> -Butyl		
¹³ C{ ¹ H}-NMR	¹³ C-NMR, ¹ H-breitbandenkoppelt		
CI	chemische Ionisation		
COSY	Correlation Spectroscopy		
Cp	Cyclopentadienyl		
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl		
cod	Cycloocta-1,5-dien		
cot	Cyclooctatetraen		
d	Tag		
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer		
EI	Elektronenstoßionisation		
FAB	Fast Atom Bombardment		
FD	Felddesorption		
FT	Fourier-Transformation		
gef.	gefunden		
h	Stunde		
HR	High resolution		
IR	Infrarot (br = breit, s = stark, sh = Schulter, ν _{CO} = CO-Valenzschwingung)		
M	Molmasse		
Me	Methyl		
m/z	Masse pro Ladung		
M ⁺	Molekülionenpeak		
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernresonanz		
ⁿ J	Kopplungskonstante (über Anzahl der Bindungen n)		
δ	chemische Verschiebung	s	Singulett
Hz	Hertz	d	Dublett
MHz	Megahertz	t	Triplett
dd	Dublett von Dublett	sept.	Septett
ppm	parts per million (10 ⁻⁶)	m	Multiplett

Ph	Phenyl
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
pz ^{iPr2}	3,5-Diisopropyl-pyrazol
pz ^{iPr,4Br}	3-Isopropyl-4-brom-pyrazol
pz ^{tBu}	3-Tertbutyl-pyrazol
rel. Int.	relative Intensität
THF	Tetrahydrofuran
<i>p</i> Tol	para-Tolyl
Tpb'	Hydrotris(3,5-dimethyl-pyrazolyl)borat
Tp ^{iPr[2]}	Hydrotris(3[5]-[di]isopropyl-pyrazolyl)borat
Tp ^{tBu}	Hydrotris(3-tertbutyl-pyrazolyl)borat
Tp ^{Ph[2]}	Hydrotris(3[5]-[di]phenyl-pyrazolyl)borat
Tp ^{Tn}	Hydrotris(3-thienyl-pyrazolyl)borat

8. KRISTALLSTRUKTURDATEN

Verbindung	$[(\text{Br})(\text{CO})_2(\text{p}z^{\text{iPr}_2})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{Tol}]$ (10a)	$[\text{Tp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (14)
Identification code	rihm12	rihm14
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₆ Br N ₄ O ₂ W	C ₃₆ H ₂₇ B N ₆ O ₂ W
Formula weight	724.37	770.30
Temperature	190(2) K	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2/c	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.7785(5) Å, α = 90°.	a = 9.2224(11) Å, α = 94.752(3)°.
	b = 44.326(2) Å, β = 111.4870(10)°.	b = 11.9777(14) Å, β = 91.948(2)°.
	c = 13.6088(7) Å, γ = 90°.	c = 14.2817(16) Å, γ = 93.265(2)°.
Volume	6050.0(5) Å ³	1568.4(3) Å ³
Z	8	2
Density (calculated)	1.591 g/cm ³	1.631 g/cm ³
Absorption coefficient	5.169 mm ⁻¹	3.726 mm ⁻¹
F(000)	2856	760
Crystal size	0.36 x 0.10 x 0.03 mm ³	0.22 x 0.15 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	1.84 to 30.52°.	1.43 to 30.10°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 63, 0 ≤ l ≤ 19	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, 0 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	54080	25736
Independent reflections	18467 [R(int) = 0.0861]	9133 [R(int) = 0.0505]
Completeness to theta = 32.06°	100.0 %	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000 and 0.2697	1.0000 and 0.7342
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	18467 / 0 / 666	9133 / 0 / 523
Goodness-of-fit on F ²	1.034	1.080
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1184	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0670
R indices (all data)	R1 = 0.1077, wR2 = 0.1400	R1 = 0.0445, wR2 = 0.0736
Largest diff. peak and hole	1.617 and -2.185 e.Å ⁻³	1.361 and -1.280 e.Å ⁻³

Verbindung	[Tp ^{Tn} (CO) ₂ W≡C-CH ₃] (16b)	[Tp ^{Ph} (CO) ₂ W{B(Ph)(CH ₂ C ₆ H ₅)}] (17)
Identification code	rihm09	rihm18
Empirical formula	C ₂₅ H ₁₆ B N ₆ O ₂ S ₃ W	C ₄₃ H ₃₆ B ₂ Cl ₂ N ₆ O ₂ W
Formula weight	723.28	945.15
Temperature	190(2) K	103(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.3219(8) Å, α = 79.0460(10)°.	a = 11.7853(7) Å, α = 94.7080(10)°.
	b = 11.4085(8) Å, β = 84.1300(10)°.	b = 12.9764(8) Å, β = 99.0990(10)°.
	c = 11.8911(9) Å, γ = 60.5470(10)°.	c = 13.2288(8) Å, γ = 93.4500(10)°.
Volume	1312.98(16) Å ³	1985.4(2) Å ³
Z	2	2
Density (calculated)	1.829 g/cm ³	1.581 g/cm ³
Absorption coefficient	4.674 mm ⁻¹	3.089 mm ⁻¹
F(000)	702	940
Crystal size	0.25 x 0.22 x 0.15 mm ³	0.24 x 0.13 x 0.03 mm ³
Theta range for data collection	2.07 to 32.06°.	1.57 to 32.02°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 17, -19 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	22805	43990
Independent reflections	8682 [R(int) = 0.0272]	13640 [R(int) = 0.0413]
Completeness to theta = 32.06°	94.9 %	98.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7265	1.0000 and 0.7277
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8682 / 84 / 480	13640 / 0 / 649
Goodness-of-fit on F ²	1.164	1.076
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0707	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0680
R indices (all data)	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0740	R1 = 0.0412, wR2 = 0.0738
Largest diff. peak and hole	2.275 and -2.214 e.Å ⁻³	2.361 and -2.065 e.Å ⁻³

Verbindung	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (35)	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{-}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (37)
Identification code	rihm10	rihm15
Empirical formula	C ₂₉ H ₂₈ O ₆ Rh ₄	C
Formula weight	884.15	995.04
Temperature	190(2) K	106(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 8.2841(4) Å, α = 80.4310(10)°.	a = 16.385(4) Å, α = 90°
	b = 10.4702(5) Å, β = 80.4320(10)°.	b = 9.008(3) Å, β = 94.61(2)°
	c = 17.0483(8) Å, γ = 70.2940(10)°.	c = 37.483(6) Å, γ = 90°
Volume	1363.04(11) Å ³	5515(2) Å ³
Z	2	8
Density (calculated)	2.154 g/cm ³	2.397 g/cm ³
Absorption coefficient	2.422 mm ⁻¹	2.975 mm ⁻¹
F(000)	860	3816
Crystal size	0.33 x 0.11 x 0.03 mm ³	0.29 x 0.17 x 0.06 mm
Theta range for data collection	2.08 to 32.06°.	3.27 to 29.02°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 25	-22 ≤ h ≤ 22, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 51
Reflections collected	24178	71885
Independent reflections	9077 [R(int) = 0.0415]	14590 [R(int) = 0.0544]
Completeness to theta = 32.06°	99.5 %	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6058	1.0000 and 0.4467
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9077 / 0 / 464	14590 / 0 / 884
Goodness-of-fit on F ²	1.049	1.148
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0612	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0836
R indices (all data)	R1 = 0.0486, wR2 = 0.0687	R1 = 0.0592, wR2 = 0.0882
Largest diff. peak and hole	0.974 and -0.703 e.Å ⁻³	1.717 and -1.339 e.Å ⁻³

Verbindung	$\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (38)	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{:}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (42)
Identification code	rihm19	rihm16
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₁ Ir O ₆ Rh ₄	C ₃₄ H ₂₅ Fe O ₉ Rh ₄
Formula weight	1045.28	1045.03
Temperature	103(2) K	106(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 8.9895(5) Å, α = 93.9670(10)°.	a = 17.0782(9) Å, α = 90°.
	b = 10.0638(6) Å, β = 103.9500(10)°.	b = 12.9068(7) Å, β = 107.2840(10)°.
	c = 14.5194(9) Å, γ = 95.0150(10)°.	c = 15.4455(8) Å, γ = 90°.
Volume	1264.38(13) Å ³	3250.8(3) Å ³
Z	2	4
Density (calculated)	2.746 g/cm ³	2.135 g/cm ³
Absorption coefficient	7.842 mm ⁻¹	2.479 mm ⁻¹
F(000)	976	2028
Crystal size	0.18 x 0.17 x 0.05 mm	0.28 x 0.23 x 0.18 mm ³
Theta range for data collection	2.04 to 32.03°.	2.01 to 32.03°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 21	-25 ≤ h ≤ 24, 0 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	22277	30225
Independent reflections	8583 [R(int) = 0.0332]	11068 [R(int) = 0.0260]
Completeness to theta = 32.06°	97.5 %	97.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6958	1.0000 and 0.6870
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8583 / 0 / 346	11068 / 0 / 534
Goodness-of-fit on F ²	1.042	1.058
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0912	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0517
R indices (all data)	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0967	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0537
Largest diff. peak and hole	2.291 and -3.834 e.Å ⁻³	0.903 and -0.579 e.Å ⁻³

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618.
b) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651.
c) E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 25, 121.
- [2] E. O. Fischer, A. Ruhs, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 805.
- [3] a) E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 112, C27.
b) E. O. Fischer, T. L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreißl, J. O. Besenhard, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3397.
- [4] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH: Weinheim, **1988**.
- [5] a) H. C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1972.
b) H. C. Brown, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 675.
- [6] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725.
- [7] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 85.
- [8] a) H. Wadepohl, G. P. Elliott, H. Pritzkow, F. G. A. Stone, A. Wolf, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 243.
b) A. Wolf, Dissertation, Universität Heidelberg **1994**.
- [9] U. Arnold, Diplomarbeit, Universität Heidelberg **1995**.
- [10] U. Arnold, Dissertation, Universität Heidelberg **1998**.
- [11] H. Wadepohl, U. Arnold, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1009.
- [12] G. Schmid, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2899.
- [13] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842.
- [14] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943.
- [15] S. Trofimenko, *Scorpionates – The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, **1999**.
- [16] a) S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2675.
- [17] a) M. C. Nicasio, M. Paneque, P. J. Pérez, A. Pizzano, M. L. Poveda, L. Rey, S. Sirol, S. Taboada, M. Trujillo, A. Monge, C. Ruiz, E. Carmona, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 180.

- [18] N. Kitajima, W. B. Tolman, *Progr. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 419.
- [19] S. Trofimenko, J. C. Calabrese, P. J. Domaille, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1091.
- [20] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Morooka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1277.
- [21] A. Looney, G. Parkin, *Polyhedron* **1990**, 9, 265.
- [22] a) Y. Sun, R. McDonald, J. Takats, V. W. Day, T. A. Eberspacher, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4433.
b) I. A. Guzei, A. G. Baboul, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3387.
- [23] J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, G. K. Williams, *Polyhedron* **1991**, 10, 215.
- [24] Eigene Messungen (SR46_5/10).
- [25] A. J. M. Caffyn, S. G. Feng, A. Dierdorf, A. S. Gamble, P. A. Eldredge, M. R. Vossen, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, 10, 2842.
- [26] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **1995**.
- [27] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3170.
- [28] M. P. Y. Yu, A. Mayr, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 475.
- [29] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie – Ein weiterführendes Lehrbuch*, VCH: Weinheim.
- [30] G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 667.
- [31] F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 387.
- [32] S. Trofimenko, J. C. Calabrese, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1507.
- [33] S. Trofimenko, *Inorg. Synth.* **1970**, 12, 99.
- [34] D. M. Eichhorn, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3607.
- [35] S. Rihm, Diplomarbeit, Universität Heidelberg **1998**.
- [36] a) M. D. Bermudez, E. Delgado, G. P. Elliott, N. H. Tran-Huy, F. Mayor-Real, F. G. A. Stone, M. J. Winter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1235
b) M. Green, J. A. K. Howard, A. P. James, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 187.
c) M. Green, J. A. K. Howard, A. P. James, A. N. de M. Jelfs, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1697.
- [37] J. C. Calabrese, P. J. Domaille, S. Trofimenko, G. J. Long, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2795.

- [38] A. Caballero, F. Gómez-de la Torre, F. A. Jalón, B. R. Manzano, A. M. Rodríguez, S. Trofimenko, M. P. Sigalas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 427.
- [39] F.-W. Lee, M. C.-W. Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 563, 191.
- [40] R. Köster, G. Griasnow, W. Larbig, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 672, 1.
- [41] U. Kohl, Diplomarbeit, Universität Heidelberg **1999**.
- [42] a) H. C. Brown, *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley: New York **1975**.
b) R. Contreras, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforschg.* **1980**, 35b, 1229.
c) R. Contreras, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforschg.* **1980**, 35b, 1236.
- [43] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.
- [44] berechnet nach: $\Delta G^\ddagger = 1.914 \cdot 10^{-2} [9.972 + \log (T/\delta\nu)]$; J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press **1982**.
- [45] Dieses besitzt ein elektrisches Quadrupolmoment. Durch Wechselwirkung von Kerndipol und Kernquadrupol kommt es zu einer Verkürzung der Relaxationszeiten und somit zu einer Verbreiterung der Signale; H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley: Weinheim **1999**.
- [46] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1099.
- [47] J. F. Hartwig, X. He, *Organomet.* **1996**, 15, 5350.
- [48] Y. Kawano, T. Yasue, M. Shimoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11744.
- [49] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 588.
- [50] C. G. Young, S. Thomas, R. W. Gable, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1299.
- [51] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11358.
- [52] a) F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1217.
b) F. A. Cotton, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 20, 389.
c) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage **1982**.
- [53] H. Wadepohl, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185-186, 551.
- [54] a) G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1013.
b) F. P. Netzer, *Langmuir* **1991**, 7, 2544.
c) G. A. Somorjai, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1499.
- [55] S. Gebert, Dissertation, Universität Heidelberg **1997**.

- [56] In dieser Arbeit wird die Fläche des M_4 -Clusters, welche den μ_3 - C_8H_8 Liganden bindet als 'basale M_3 -Ebene' bezeichnet. Das vierte Metallatom (und seine Liganden) ist 'apical'.
- [57] R. Merkel, Dissertation, Universität Heidelberg **2000**.
- [58] H. Wadepohl, S. Gebert, H. Pritzkow, D. Braga, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 279.
- [59] P. Zanello, *Struct. Bonding* **1992**, *79*, 101.
- [60] H. Wadepohl, S. Gebert, H. Pritzkow, D. Osella, C. Nervi, J. Fiedler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1833.
- [61] a) E. Gallo, E. Solari, N. Re, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5144 und dort zitierte Literatur.
b) C. Floriani, E. Solari, F. Franceschi, R. Scopelliti, P. Belanzoni, M. Rosi, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3052.
- [62] J. Edwin, W. E. Geiger, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3052.
- [63] a) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 581.
b) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189.
- [64] P. Müller, B. Gangnus, H. Pritzkow, H. Schulz, M. Stephan, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 235.
- [65] F. Edelmann, B. Lubke, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1325.
- [66] M. Cazanoue, F. Dahan, R. Mathieu, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 563.
- [67] J. Müller, H. O. Stühler, W. Goll, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1074.
- [68] J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, J. R. Norton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 626.
- [69] R. G. Beevor, S. A. Frith, J. L. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, C25.
- [70] a) D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1372.
b) S. T. Belt, S. B. Duckett, D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *Organomet.* **1989**, *8*, 748.
c) J. Muller, T. Akhnoukh, P. E. Gaede, A. Guo, P. Morgan, K. Qiao, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 207.
- [71] J. Edwin, W. E. Geiger, C. H. Bushweller, *Organomet.* **1988**, *7*, 1486.
- [72] A. L. Onderdelinden, A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 420.
- [73] A. Davidson, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4821.

- [74] H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1971**, *44*, 582.
- [75] W. E. Geiger, T. Gennett, M. Grzeczczuk, G. A. Lane, J. Moraczewski, A. Salzer, D. E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7454.
- [76] J. H. Bieri, T. Egolf, W. von Philipsborn, U. Piantini, R. Prewo, U. Ruppli, A. Salzer, *Organomet.* **1986**, *5*, 2413.
- [77] a) J. R. Sowa, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2537.
b) S. D. Robinson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4997.
- [78] H. Bönemann, W. Brioux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, W. von Philipsborn, T. Egolf, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 231.
- [79] F. A. Cotton, G. Deganello, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 147.
- [80] F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3438.
- [81] a) W. McFarlane, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 184.
b) Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1975**, 829.
- [82] J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 329.
- [83] A. J. P. Domingos, J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 103.
- [84] M. Brookhart, G. O. Nelson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 193.
- [85] H. Fleckner, F.-W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2027.
- [86] A. Salzer, T. Egolf, W. von Philipsborn, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, 351.
- [87] C. H. Wie, G. R. Wilkes, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4792.
- [88] J. Pickardt, H.-O. Stühler, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1623.
- [89] K. H. Claus, C. Krüger, *Acta. Cryst.* **1988**, *C44*, 1632.
- [90] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- [91] a) B. Dickens, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2084.
b) B. Dickens, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 489.
- [92] C. H. Wie, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2384.
- [93] H. Carre, F. A. Cotton, B. A. Frenz, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 380.
- [94] M. R. Churchill, J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3528.
- [95] D. Roberto, L. Garlaschelli, M. Pizzotti, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3555.
- [96] T. Eguchi, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3523.
- [97] V. G. Albano, P. Ciani, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *78*, 265.
- [98] a) B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 211.
b) B. F. G. Johnson, R. E. Benfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1743.

- [99] R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Revs.* **1979**, 8, 315.
- [100] G. F. Stuntz, J. R. Shapley, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1994 und dort zitierte Literatur.
- [101] N. Nawar, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602, 137.
- [102] A. A. Bahsoun, J. A. Osborn, C. Voelker, *Organomet.* **1982**, 1, 1114.
- [103] P. Chini, G. Ciani, L. Garlaschelli, M. Manassero, S. Martinengo, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 152, C35.
- [104] a) G. F. Stuntz, J. R. Shapley, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2596.
b) R. Ros, F. Canziani, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 267, C9.
- [105] R. Ros, A. Scrivanti, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 273.
- [106] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-86 Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1993**.
b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
c) G. M. Sheldrick, *SHELXL-93 Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1993**.
- [107] E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine, H. Fischer, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 165.
- [108] E. O. Fischer, G. Kreis, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1673.
- [109] E. O. Fischer, A. Massböl, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2445.
- [110] a) S. Trofimenko, *Inorg. Synth.* **1970**, 12, 99.
b) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3170.
c) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6288.
- [111] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, K. Hafner, *Ber.* **1956**, 89, 434.
- [112] a) R. Köster, G. Griasnow, W. Larbig, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 672, 1.
b) H. I. Schlesinger, L. Horvitz, A. B. Bug, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 407.
c) R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 142.
- [113] E. Wiberg, J. E. F. Evans, H. Nöth, *Z. Naturforschg.* **1958**, 13b, 263.
- [114] S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1985**, 23, 15.
- [115] a) R. Cramer, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 722.
b) R. Cramer, *Inorg. Synth.* **1990**, 29, 86.
- [116] B. L. Shaw, E. Singleton, *J. Chem. Soc.* **1967**, 1683.

10. FORMELINDEX

1a	$[\eta^5-(C_5H_5)(CO)_2W\equiv C-pTol]$
1b	$[\eta^5-(C_5Me_5)(CO)_2W\equiv C-pTol]$
1c	$[\eta^5-(C_5Me_5)(CO)_2Mo\equiv C-pTol]$
2a	$[\eta^5-(C_5H_5)(CO)_2W\{\eta^3-CH(BEt_2)pTol\}]$
2b	$[\eta^5-(C_5Me_5)(CO)_2W\{\eta^3-CH(BEt_2)pTol\}]$
2c	$[\eta^5-(C_5Me_5)(CO)_2Mo\{\eta^3-CH(BEt_2)pTol\}]$
3	$[Cp^*(CO)_2W\equiv C-Me]$
4	$[Cp^*(CO)_2W\equiv C-SiPh_3]$
5	$[Cp^*(CO)_2W(C_2H_4)(H)]$
6	$[Tpb(CO)_2W\equiv C-pTol]$
7a	$[Tpb'(CO)_2W\equiv C-CH_3]$
7b	$[Tpb'(CO)_2W\equiv C-pTol]$
7c	$[Tpb'(CO)_2Mo\equiv C-pTol]$
8a	$[Tpb'(CO)_2W\{B(Et)(CH_2CH_3)\}]$
8b	$[Tpb'(CO)_2W\{B(Ph)(CH_2CH_3)\}]$
8c	$[Tpb'(CO)_2W\{B(Et)(CH_2-pTol)\}]$
8d	$[Tpb'(CO)_2W\{B(Ph)(CH_2-pTol)\}]$
8e	$[Tpb'(CO)_2Mo\{B(Et)(CH_2-pTol)\}]$
9a	$[Tp^{iPr}(CO)_2W\equiv C-pTol]$
9b	$[Tp^{iPr2}(CO)_2W\equiv C-pTol]$
10a	$[(Br)(CO)_2(pz^{iPr2})W\equiv C-pTol]$
10b	$[(Br)(CO)_2(pz^{iPr,4Br})W\equiv C-pTol]$
11a	$[(Br)(CO)_4W\equiv C-pTol]$
11b	$[(Br)(CO)_4W\equiv C-Ph]$
11c	$[(Br)(CO)_4W\equiv C-Me]$
12	$[Tp^{tBu}(CO)_2W\equiv C-pTol]$
13	$[(Br)(CO)_2(pz^{tBu})W\equiv C-pTol]$
14	$[Tp^{Ph}(CO)_2W\equiv C-Ph]$
15a	$[Tp^{Ph2}(CO)_2W\equiv C-pTol]$
15b	$[Tp^{Ph2}(CO)_2Mo\equiv C-pTol]$
16a	$[Tp^{Tn}(CO)_2W\equiv C-pTol]$
16b	$[Tp^{Tn}(CO)_2W\equiv C-Me]$
17	$[Tp^{Ph}(CO)_2W\{B(Ph)(CH_2-Ph)\}]$
18a	$[Tp^{Ph2}(CO)_2W\{B(Ph)(CH_2-pTol)\}]$
18b	$[Tp^{Ph2}(CO)_2Mo\{B(Ph)(CH_2-pTol)\}]$
19	$[Tp^{Tn}(CO)_2W\{B(Ph)(CH_2-pTol)\}]$
20a	$[Tpb'(CO)_3W(CH_3)]$

20b	$[\text{Tpb}'(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3)]$
21	$[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$
22	$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$
23	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$
24	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$
25	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$
26	$[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$
27	$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]$
28	$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$
29	$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$
30	$[\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$
31	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$
32	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{CoCp}]$
33	$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_9)]$
34	$[\{\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\}_2]$
35	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$
36	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{CoCp}^*]$
37	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{RhCp}]$
38	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{IrCp}]$
39	$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$
40	$[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$
41	$[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$
42	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]$
43	$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$
44	$[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2)_2]$
45	$[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{HC}(\text{PPh}_2)_3)]$
46	$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}][\text{NEt}_4]$
47	$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$
48	$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$
49	$[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$

Dank

Ich danke allen Damen und Herren, die diese Arbeit unterstützt haben.

Ein großer Dank gilt den ehemaligen und gegenwärtigen Kollegen des Arbeitskreises, Frau Ute Kohl sowie den Herren Dr. Ulrich Arnold, Dr. Rüdiger Merkel, Dr. Alexander Metz und Christoph Siegler für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Dr. H. Pritzkow danke ich für die Durchführung und Auswertung der zahlreichen Röntgenstrukturanalysen und seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Dank schulde ich auch Herrn Prof. Dr. W. Siebert und allen seinen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen sowie Herrn Dr. M. Enders und seinem Arbeitskreis für die gute Kooperation und die vielen Dinge die über den normalen Arbeitsalltag hinausgingen. Zu dank bin ich auch meinen Forschungspraktikanten, Frau K. Memminger und Herrn N. Zint, verpflichtet, die an den Forschungsergebnissen tatkräftig und engagiert mitgewirkt haben.

Dank gilt auch allen Angestellten der Chemischen Institute in der Verwaltung und den Werkstätten, die, in welcher Form auch immer, zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die schnelle Durchsicht des Manuskriptes und die konstruktive Kritik („stark“) danke ich U. Kohl und Dr. G. Kohl.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester, die mich durch das gesamte Studium begleitet und unterstützt haben und meiner Freundin Ute dafür daß sie für mich da ist.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

(Sven Rihm)